N° d'ordre : 325

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 5883

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard MAILLARD

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

Additions radicalaires de diols et de leurs dérivés : Diesters et Acétals cycliques.

Soutenue le 25 juin 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. R. LALANDE, Professeur ..... *Président*

J. MOULINES, Professeur .....

D. LEFORT, Maître de Recherches au C.N.R.S..... } *Examinateurs*

M. CAZAUX, Docteur ès Sciences Physiques

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543509_0008

N° d'ordre : 325

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 5883

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard MAILLARD

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

Additions radicalaires de diols et de leurs dérivés : Diesters et Acétals cycliques.

Soutenue le 25 juin 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. R. LALANDE, Professeur ..... *Président*

J. MOULINES, Professeur .....
D. LEFORT, Maître de Recherches au C.N.R.S..... } *Examinateurs*
M. CAZAUX, Docteur ès Sciences Physiques

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A NATHALIE

ET A TOUS LES MIENS

A Monsieur le Professeur Robert LALANDE

Directeur de
l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux

A Monsieur Michel CAZAUX

Docteur ès sciences physiques

Maître-Assistant à l'Université de Bordeaux I

Monsieur le Professeur LALANDE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux m'a accueilli dans son service et m'a permis d'accomplir ma tâche dans les conditions les plus favorables. A l'origine de ce travail, je lui sais gré de la part importante qu'il a prise tant dans son élaboration que dans la rédaction de ce mémoire. En acceptant de présider mon Jury de thèse il me donne une nouvelle preuve de sa bienveillance. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance et de mon profond attachement.

Monsieur CAZAUX, après avoir contribué à me donner le goût de la chimie organique, m'a fait découvrir ce qu'exigeait un travail de recherche. Sa grande expérience et l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail ont été déterminants pour sa réalisation. Qu'il me permette par ces quelques lignes de lui exprimer ma plus profonde reconnaissance.

Monsieur LEFORT, Maître de Recherche au CNRS, a bien voulu accepter d'être mon parrain au CNRS. Qu'il sache combien j'ai été sensible aux conseils et encouragements qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail. Je le prie d'agréer mes sentiments de très respectueuse gratitude pour avoir bien voulu accepter de venir de Paris juger ce travail.

Monsieur le Professeur MOULINES m'a toujours apporté l'aide la plus efficace dans l'interprétation des spectres de RMN. Qu'il veuille bien croire à ma plus vive reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de ce Jury.

Nombreux sont ceux qui m'ont apporté leur concours dans les domaines qui leur étaient propres :

M. PETRAUD, pour l'enregistrement des spectres de RMN.
Mlle CAZENAVE, pour la réalisation des microanalyses élémentaires.
Mlle CAMPAGNOLE, pour sa collaboration technique.
Mmes BLANCHARD, DUPUY, BOURGEOIS, FLIES et M. CHIVRET pour la réalisation de ce mémoire.

Ma reconnaissance leur est acquise.

Je ne saurais enfin oublier tous mes camarades Chercheurs et le personnel du laboratoire de Chimie Appliquée qui m'ont toujours manifesté beaucoup de sympathie.

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années,les additions radicalaires de composés à hydrogènes mobiles sur les oléfines ont fait l'objet de nombreux travaux. En effet, ces réactions se sont rapidement révélées d'intéressantes voies synthétiques ; en outre, l'étude des adduits obtenus a permis d'identifier les espèces intermédiaires et ainsi d'établir les mécanismes réactionnels.

C'est dans ce cadre que nous nous sommes proposé d'étudier la synthèse des diols par voie radicalaire. De nombreux alcools primaires et secondaires avaient déjà été fixés sur diverses oléfines et il s'était révélé que l'alkylation s'effectuait sur le carbone porteur du groupe hydroxyle. Dès lors, la méthode la plus simple et la plus générale permettant d'obtenir un alcanediol résidait en l'addition radicalaire d'un diol à une oléfine.

Constatant que ces réactions ne s'effectuaient qu'avec un faible rendement, nous avons opposé aux oléfines les esters des diols (diacétates et carbonates) afin de voir si cette modification fonctionnelle influait sur la réactivité des hydrogènes en α de l'oxygène. Ces résultats sont décrits dans la première partie de notre travail.

La deuxième partie concerne principalement les additions radicalaires de dioxolannes-1,3 à l'octène-1 et au β-pinène. On pouvait ainsi espérer réaliser indirectement l'alkylation radicalaire de l'éthanediol-1,2 Or, en fait, nous verrons que l'ouverture des radicaux hétérocycliques limite l'intérêt de cette méthode.

Nous avons voulu voir si la réactivité de l'alcène influait sur la composition de l'adduit brut ; c'est pourquoi nous décrirons les

additions radicalaires des dioxolannes avec 1'octène-1 et le β-pinène.

De la même manière, la température pouvant raisonnablement modifier la stabilité des radicaux hétérocycliques il pouvait être intéressant d'effectuer la réaction en présence de deux amorceurs, les peroxydes de di-t-butyle et de benzoyle, permettant de travailler à 160° et 90° respectivement. Nous montrerons ainsi l'origine essentiellement thermique de l'ouverture observée.

Après avoir mis en évidence les divers sites réactifs de la molécule nous essaierons de déterminer les réactivités relatives des hydrogènes mobiles.

Enfin l'étude de l'addition radicalaire du dioxanne-1,3 à l'octène-1 sera décrite : le but cherché est de savoir si l'ouverture du radical libre formé est liée à la tension du cycle.

Lors de l'étude de l'action des radicaux t-butoxy, à 160°, sur les dioxolannes adduits, nous mettrons en évidence le comportement très différent des octyl-2 et (p-menthène-1 yl-7)-2 dioxolannes-1,3 : le premier conduit très facilement à l'ester isomère alors que le second jouit d'une remarquable stabilité. Cette différence est a priori attribuable à la présence d'hydrogènes allyliques dans le dioxolanne p-menthénique. Afin de confirmer cette hypothèse et de la généraliser, nous étudierons l'effet des radicaux t-butoxy sur divers dioxolannes d'aldéhydes, où le groupement fixé sur le carbone 2 possède des atomes d'hydrogènes suffisamment mobiles par eux-mêmes : atomes d'hydrogènes allyliques et benzyliques.

On pouvait alors se demander si cet effet de protection était limité à un phénomène intramoléculaire, c'est à dire si la présence dans le milieu réactionnel de molécules à atomes d'hydrogène mobiles suffisait pour détourner les radicaux t-butoxy de l'attaque du carbone 2 d'un dioxolanne fortement isomérisable. C'est pourquoi nous étudierons l'isomérisation radicalaire des phényl-2 et cyclohexyl-2 dioxolannes-1,3, en présence de quantités variables de composés à atomes d'hydrogène mobiles. Nous choisirons pour confirmer l'hypothèse avancée des alcènes et des

alkyl benzènes à position allylique ou benzylique libre.

Le plan de notre étude sera le suivant :

GENERALITES

PREMIERE PARTIE : ADDITIONS RADICALAIRES DE DIOLS ET DE LEURS DIACETATES

Chapitre I Additions radicalaires de diols à l'octène-1

Chapitre II Additions radicalaires de diacétates de diols à l'octène-1

Chapitre III Addition radicalaire du diacétate d'éthanediol-1,2 au β-pinène : préparation du p-menthène-1 yl-7 éthanediol-1,2

DEUXIEME PARTIE : ADDITIONS RADICALAIRES D'ACETALS CYCLIQUES

Chapitre I Additions radicalaires du dioxolanne-1,3 à l'octène-1 et au β-pinène.

Chapitre II Additions radicalaires du méthyl-2 dioxolanne-1,3 à l'octène-1 et au β-pinène .

Chapitre III Additions radicalaires du diméthyl-2,2 dioxolanne-1,3 à l'octène-1 et au β-pinène.

Chapitre IV Additions radicalaires du dioxanne-1,3 à l'octène-1

TROISIEME PARTIE : CORRELATION STRUCTURE REACTIVITE DANS L'ISOMERISATION RADICALAIRE DE DIOXOLANNES D'ALDEHYDES

Chapitre I Action des radicaux t-BuO· sur des dioxolannes d'aldéhydes.

Chapitre II Effet protecteur de molécules à atomes d'hydrogène mobiles envers l'isomérisation de deux dioxolannes d'aldéhydes.

PARTIE EXPERIMENTALE

RESUME ET CONCLUSIONS

GENERALITES

Avant d'exposer nos travaux, nous rappellerons les caractères généraux des additions radicalaires, mis en évidence par des travaux antérieurs.

Les méthodes de création de radicaux se ramènent à trois grands types :

- action de rayonnements électromagnétiques (UV, X, γ)
- réactions d'oxydo-réduction (sels ferreux + hydroperoxydes)
- décomposition thermique ou photoinitiée de peresters, peracides organiques, composés azoïques et peroxydes.

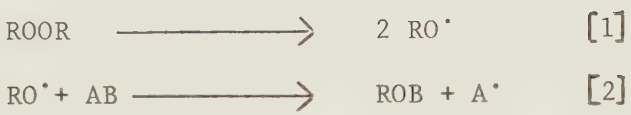
La commodité d'utilisation de ces derniers les fait couramment employer malgré certains inconvénients :

- utilisation dans un domaine de température limité.
- présence des produits de décomposition pouvant engendrer des réactions secondaires.
- possibilité de décomposition induite par les réactifs.

Le mécanisme général proposé par KHARASCH (1)* et WATERS (2) pour l'addition radicalaire d'un composé AB sur une double liaison en présence d'un peroxyde organique comme amorceur est le suivant :

* Bibliographie des généralités p. 12

Phase d'amorçage



$$ROOR \longrightarrow 2\ RO^{\cdot} \qquad [1]$$

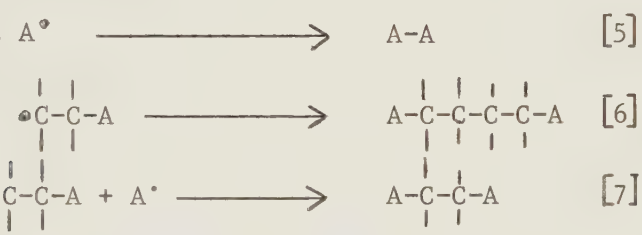
$$RO^{\cdot} + AB \longrightarrow ROB + A^{\cdot} \qquad [2]$$

Phase de propagation

$$A^{\cdot} + \diagup C = C \diagdown \longrightarrow {}^{\cdot}C - CA \qquad [3]$$

$$.C\text{-}C\text{-}A + AB \longrightarrow B\text{-}C\text{-}C\text{-}A + A^{\cdot} \qquad [4]$$

Phase d'interruption



$$2\ A^{\cdot} \longrightarrow A\text{-}A \qquad [5]$$

$$2\ {}^{\cdot}C\text{-}C\text{-}A \longrightarrow A\text{-}C\text{-}C\text{-}C\text{-}C\text{-}A \qquad [6]$$

$${}^{\cdot}C\text{-}C\text{-}A + A^{\cdot} \longrightarrow A\text{-}C\text{-}C\text{-}A \qquad [7]$$

Dans la phase de propagation, les réactions [3] et [4] peuvent être concurrencées respectivement par l'attaque allylique et la téloméri-sation.

Au niveau de la terminaison, à côté des réactions de couplage [5],[6] et [7], peut intervenir la réaction de dismutation :

$$2\ R^{\cdot} \longrightarrow R(+H) + R(-H) \qquad [8]$$

Nous envisagerons successivement :

A) Phase d'amorçage
B) Phase de propagation
C) Télomérisation
D) Attaque allylique
E) Phase de terminaison

A) PHASE D'AMORCAGE

1) Peroxyde de di-t-butyle (PDTB par la suite)

De nombreux travaux ont montré que ses vitesses de décomposition en phase liquide et gazeuse (à 140° et à 160°), en présence de solvants très divers (3), sont identiques. Ceci prouve que sa décomposition fait appel uniquement à un processus monomoléculaire cinétique :

$$(CH_3)_3\ C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow 2\ (CH_3)_3\ C\text{-}O^{\circ}$$

Sa décomposition en présence de solvants donneurs d'hydrogène conduit aux produits suivants :

- t-butanol : $(CH_3)_3C\text{-}O^{\circ} \xrightarrow{AH} A^{\circ} + (CH_3)_3COH$

- acétone

- méthane $CH_3^{\bullet} \xrightarrow{AH} CH_4 + A^{\bullet}$

- éthane $2\ CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3\text{-}CH_3$

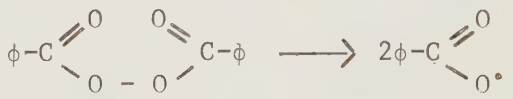
La durée de demi-vie à 140° et 160° du PDTB est respectivement 3 heures et de 1/2 heure. Ses conditions d'utilisation seront donc les suivantes :

T°	Temps de chauffage
140°	6 h.
160°	4 h.

2) Peroxyde de benzoyle (PB par la suite) :

La décomposition du peroxyde de benzoyle peut être induite par de nombreuses substances, par exemple par les alcools (4), les éthers (5), les amines (6) et les phénols (7).

L'homolyse thermique de la liaison O-O conduit à deux radicaux benzoyloxy :



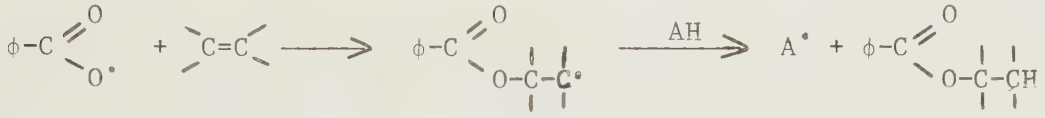
Comme dans le cas du radical t-butoxy, on observe une réaction de scission en β (8).

La durée de demi-vie du PB à 90° est de 4 heures. Le temps de chauffage après addition du peroxyde sera donc de 9 heures à 90°.

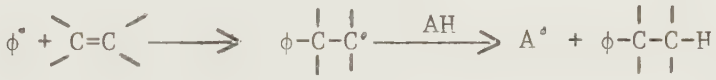
Cet amorceur possède deux inconvénients majeurs :

- L'acide benzoïque formé risque d'altérer les composés fragiles, notamment lors de la distillation des réactifs en excès.

- Les radicaux benzoyloxy s'additionnent sur les doubles liaisons éthyléniques pour conduire après réaction de transfert à des benzoates d'alcools saturés (9)(10) selon le schéma :



Le radical phényle conduit, après addition et réaction de transfert, à un alkyl benzène selon le schéma :



B) PHASE DE PROPAGATION

La réaction [3] sera d'autant plus facile que le radical obtenu sera plus stable. Ainsi, lors de l'addition du CCl_4 (16) au styrène, la réaction [3] s'écrit :

Nous passons d'un radical A à un radical B encore plus stable (délocalisation de l'électron célibataire sur le cycle).

Par contre, dans la réaction [4], on rencontre la situation opposée : l'obtention d'un radical A plus stabilisé que celui produit par la réaction [3] facilite l'étape [4]. L'exemple précédent s'écrit :

$$\underset{\underline{B}}{\phi\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}CCl_3} + CCl_4 \longrightarrow \underset{\underline{A}}{\phi\text{-}\overset{Cl}{\overset{|}{C}}H\text{-}CH_2\text{-}CCl_3} + {}^{\cdot}CCl_3 \qquad [4]$$

Le radical B plus stable que A aura donc peu tendance à donner la réaction de transfert [4]

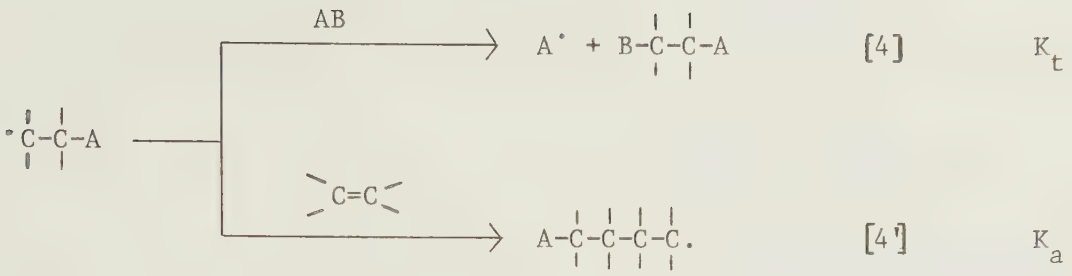
En fait, il est souhaitable que chacune des réactions [3] et [4] soit exothermique, et même, que la variation d'enthalpie totale s'y trouve partagée d'une façon approximativement symétrique.

La réaction [3] peut être influencée par l'encombrement stérique. Ceci explique, en particulier, la faible réactivité des oléfines à double liaison non terminale. En fait, si la fixation du radical A· sur le carbone le moins substitué est dû en grande partie au facteur stérique, elle dépend aussi de la stabilisation du radical ainsi créé. Par contre, on n'a pu établir avec certitude l'importance de l'effet stérique lors de la réaction de transfert [4]. Ainsi, avec une oléfine terminale comme l'octène-1, NIKISHIN (12) a récemment observé, dans de nombreuses additions radicalaires, la présence d'adduits correspondant à l'orientation anti-Kharasch. Par contre, dans le cas de l'isobutène, il ne semble pas se former de produits d'addition anti-Kharasch. Le β-pinène présente une double liaison plus comparable à celle de l'isobutène qu'à celle de l'octène-1. Dès lors, il n'est pas étonnant que dans les travaux déjà effectués (13), on n'ait pu mettre en évidence cette réaction secondaire.

De fortes influences polaires interviennent également dans l'étape de propagation. Par exemple, un radical "accepteur", c'est à dire portant des groupes attracteurs d'électrons, aura tendance à se fixer sur un carbone riche en électrons. L'existence de ces effets polaires a été largement démontré par l'étude des réactions compétitives.

C) REACTION DE TELOMERISATION

Comme nous l'avons déjà indiqué, il y a compétition entre la réaction de transfert [4] et la réaction de télomérisation [4'].



Le radical ainsi obtenu dans [4'] peut subir la réaction de transfert ou s'additionner à nouveau sur une autre molécule d'oléfine. Les produits d'addition de la forme $A-(-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-)_n-B$ avec $n \geqslant 2$ sont appelés télomères. K_t et K_a étant respectivement les constantes de vitesse des réactions [4] et [4'], on montre que :

$$\frac{\text{Fraction molaire d'adduit 1/1}}{\text{Fraction molaire de télomères}} = \frac{C\,[AB]}{[>C=C<]}$$

C est la constante de transfert

$$\left(C = \frac{K_t}{K_a}\right)$$

La réaction [4] se trouve donc favorisée lorsque la constante de transfert de chaîne est de l'ordre de l'unité.

Dans le cas contraire, on minimise la télomérisation en utilisant un rapport substrat/oléfine très élevé. Pour de très faibles valeurs de C on n'obtient pratiquement pas d'adduit 1/1.

D) ATTAQUE ALLYLIQUE

Les atomes d'hydrogène en position allylique dans une oléfine sont particulièrement labiles ; leur capture conduit à un radical "allylique" :

$$-CH_2-CH=CH- \xrightarrow{\Sigma^\cdot} \Sigma H + -\dot{C}H-CH=CH- \longleftrightarrow -CH=CH-\dot{C}H-$$

Ce radical, stabilisé par résonance, a peu tendance à donner la réaction de transfert : la réaction d'addition radicalaire s'effectue donc très difficilement.

Le radical ainsi formé disparaît principalement selon deux mécanismes : le couplage et la dismutation.

Les oléfines terminales sont peu sensibles à cette attaque, très facile avec les cyclènes (14). Ainsi, lors de l'addition du CCl_4 au cyclohexène, on observe la formation d'une grande quantité de bicyclohexényle (9). De même, lors de l'addition du cyanoacétate d'éthyle au p-menthène-1 (15), il se forme surtout un mélange complexe de déhydrodimères.

HUYSER (14) a étudié la fixation de CCl_4 à diverses oléfines, et après avoir mis en évidence l'attaque allylique, en a déterminé l'importance relativement à l'addition. Les résultats obtenus à 78° sont les suivants :

$$\text{valeur de } \frac{K_{capt}}{K_{add.}} \times 10^3$$

octène-1	23	cis-butène-2	29
décène-1	23	trans-butène-2	38
pentène-2	180	cyclohexène	830
heptène-3	290	cyclopentène	180
méthyl-4 pentène-2	810	cycloheptène	180

Ces résultats montrent que les oléfines linéaires non terminales sont beaucoup plus sensibles à l'attaque allylique que leurs isomères à double liaison en bout de chaîne. HUYSER attribue ce résultat plus à la diminution de la vitesse d'addition, par suite d'effet stérique, qu'à l'augmentation de la vitesse de capture.

CAZAUX et coll. (16) en étudiant l'addition radicalaire de l'acétone D_6 et du chloroforme deutérié à l'octène-1, au cyclohexène et au β-pinène ont déterminé les réactivités relatives des hydrogènes allyliques de ces oléfines.

E) PHASE DE TERMINAISON

La phase de terminaison correspond à la transformation des radicaux en produits moléculaires.

Le premier mode de terminaison est représenté par les réactions [5] , [6] et [7] c'est à dire le couplage de deux radicaux. Effectivement, les recombinaisons radicalaires sont thermodynamiquement favorisées par deux facteurs : leur forte exothermicité et leur énergie d'activation pratiquement nulle. Les couplages radicalaires semblent plus nombreux en phase gazeuse que liquide, la vitesse de diffusion des radicaux étant beaucoup plus faible dans ce dernier cas. Divers auteurs, (17)(18)(19)(20)(21), par décomposition de peroxydes dans des solvants variés, ont observé la formation de composés symétriques bifonctionnels. Cependant, lorsque nous avons en présence plusieurs types de radicaux, nous pouvons envisager le couplage symétrique (réactions [5] et [6]) ou mixte (réaction [7]).

Le deuxième mode de terminaison correspond à la réaction [8] , c'est à dire à la dismutation radicalaire.

La phase de terminaison consiste en une compétition entre ces trois réactions. La prépondérance d'un mode sur l'autre est liée à la nature des radicaux présents dans le milieu.

BIBLIOGRAPHIE GENERALITES

(1) M.S. KHARASCH, H. ENGELMAN et F.R. MAYO, J. org. Chem., 1937, 2, 288.

(2) D.H. HEY et W.A. WATERS, Chem. Rev., 1937, 21, 169.

(3) J.H. RALEY, F.F. RUST et W.E. VAUGHAN, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 1336.

(4) P.D. BARTLETT et K. NOSAKI, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 2299.

(5) W.E. CASS, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 500.

(6) C. WALLING et N. INDICTOR, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 5814.

(7) S.L. COSGROVE et W.A. WATERS, J. chem. Soc., 1949, 3189. 1951, 388.

(8) P.D. BARTLETT et S.G. COHEN, J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 543.

(9) E.C. KOOYMAN et E. FARENHORST, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1951, 70, 867.

(10) M. JULIA, F. LE GOFFIC et L. KATZ, Bull. Soc. chim., 1964, 1122.

(11) C.J.M. STIRLING, Radicals in Organic Chemistry, Oldbourne chemistry series, Oldbourne Press, London, p. 70.

(12) G.I. NIKISHIN, M.G. VINOGRADOV et R.V. KERESELIDZE, Zh. org. Khim., 1966, 2, 1918.

(13) M. CAZAUX, Thèse Bordeaux, 1970.

(14) E.S. HUYSER, J. org. Chem., 1961, 26, 3261.

(15) J. DUFOIR, Thèse Bordeaux, 1968.

(16) M. CAZAUX, G. BOURGEOIS et R. LALANDE, Tetrahedron Letters, 1969, 3703.

(17) M.S. KHARASCH, E.V. JENSEN et W.H. URRY, J. org. Chem., 1945, 10, 386.

(18) M.S. KHARASCH, H.C. Mc BAY et W.H. URRY, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 1269.

(19) M.S. KHARASCH et G. BUCHI, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 632.

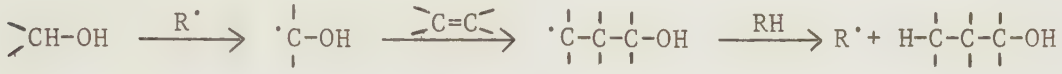
(20) M.F. ANSELL, W.J. HICKINBOTTON et P.G. HOLTON, J. amer. chem. Soc., 1955, 77 349.

(21) K. SCHWETLICK, J. JENTZSCH, R. KARL et D. WOLTER, J. Pratk. Chem., 1964, 25, 95.

PREMIERE PARTIE

ADDITIONS RADICALAIRES DE DIOLS ET DE DIACETATES DE DIOLS

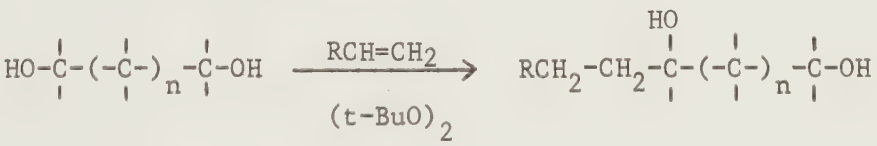
De nombreux auteurs [1],(2),(3) ont étudié les additions radicalaires d'alcools aux oléfines. Ils ont observé que les alcools réagissent par un hydrogène vicinal de l'hydroxyle selon le mécanisme suivant :



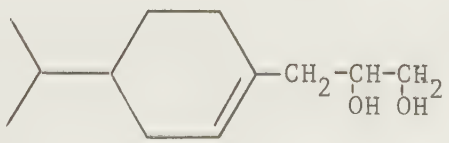
Les adduits résultant de l'attaque en β de l'hydroxyle n'ont été mis en évidence que dans certains cas favorables (2).

Du point de vue synthétique, NIKISHIN et coll. (3) utilisent l'addition radicalaire d'alcools sur un alcool allylique pour obtenir des diols-1,4.

Nous avons alors pensé obtenir des diols par addition radicalaire directe des diols simples à un alcène :



En premier lieu, nous avons opposé l'éthanediol-1,2 au β-pinène car il nous fallait disposer du p-menthène-1 yl-7* éthanediol-1,2 à d'autres fins.



---

[1] Bibliographie 1ère partie p.38

* Nous remplacerons par la suite p-menthène-1 par pM7 .

L'aptitude à la polymérisation du β-pinène et la non miscibilité oléfine-diol sont vraisemblablement responsables de l'échec enregistré. Nous avons alors essayé de préparer le pM7 éthanediol-1,2 par addition radicalaire du diacétoxy-1,2 éthane au β-pinène.

L'octène-1 ayant faiblement tendance à polymériser, nous nous sommes proposé d'étudier l'addition radicalaire de diols à cette oléfine. Alors que nous abordions l'étude de ces réactions, nous avons eu connaissance de la publication de H. DIERY et coll.(4) . Ces derniers avaient réalisé l'alkylation radicalaire de l'éthanediol-1,2, du butanediol-1,4 et de l'hexanediol-1,6 par des oléfines de 10 à 16 carbones ; ils décrivent le produit obtenu comme l'alcanediol correspondant à une attaque en α de la fonction hydroxyle.

CHAPITRE I

ADDITIONS RADICALAIRES DE DIOLS A L'OCTENE-1

Nous avons étudié les additions radicalaires de l'éthanediol-1,2, du propanediol-1,3, du butanediol-1,4 et du butanediol-2,3 à l'octène-1.

Outre l'alcanediol correspondant à celui décrit par DIERY, nous avons mis en évidence d'autres adduits dont la présence est attribuée à :

- l'addition anti-Kharasch
- l'attaque en β des groupes hydroxyles.

A - ETUDE DES PRODUITS D'ADDITION

1) Par examen direct en chromatographie en phase gazeuse*: ce serait la méthode la plus simple si la séparation des divers diols d'addition était suffisante pour pouvoir effectuer les dosages.

2) Après acétylation (anhydride acétique- pyridine)

L'étude par CPV des adduits acétylés nous permet de déterminer la composition de la fraction d'addition.

3) Après transformation en hétérocycles oxygénés

Les diols-1,2 seront transformés en diméthyl-2,2 dioxolannes-1,3,

---

* CPV par la suite

les diols-1,3 en diméthyl-2,2 dioxannes-1,3 et les diols-1,4 en tétrahydrofurannes.

L'étude par CPV de ces produits de transformation des diols nous permet de confirmer la présence des divers adduits et les résultats obtenus par dosage des diacétates.

B - RESULTATS

Les tableaux I et II résument la composition des diverses fractions d'addition et le rendement de ces réactions (par rapport à l'oléfine mise en jeu).

La majeure partie de l'oléfine est récupérée inchangée après réaction (absence d'octène-2 pouvant provenir de l'attaque allylique de l'octène-1).

Lors de l'addition radicalaire de l'éthanediol-1,2 nous n'avons pu mettre en évidence la présence de méthyl-2 dioxolanne-1,3 obtenu dans les mêmes conditions par DIERY et coll. (4).

C - DISCUSSION

1) Rendement

Dans le cas des *diols biprimaires*, le rendement de l'alkylation croît avec la longueur de la chaîne carbonée, ceci vraisemblablement par suite d'une meilleure miscibilité diol-oléfine pour les diols les plus lourds.

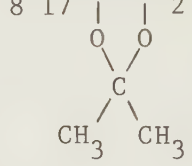
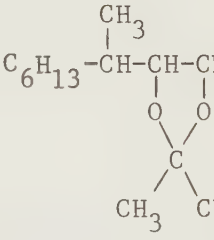
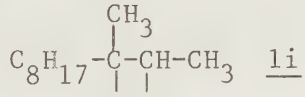
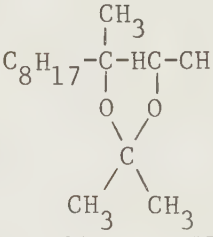
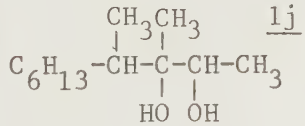
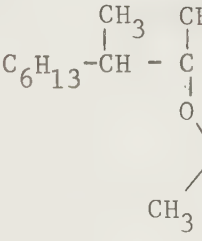
Dans le cas du *butanediol-2,3* bien que l'oléfine et le diol soient miscibles on observe un faible rendement (5%).

Ce résultat est vraisemblablement dû à un effet stérique par suite de la présence de :

- groupes méthyles sur les carbones vicinaux aux hydroxyles.
- liaisons hydrogènes intermoléculaires entre les divers hydroxyles, très intenses en phase pure.

Ce dernier facteur pourrait expliquer l'augmentation du rendement avec la longueur de la chaîne. En effet, l'effet stérique sera d'autant plus faible que les hydroxyles seront plus éloignés et pour une chaîne suffisamment longue nous nous trouvons dans un cas voisin de celui d'un alcool.

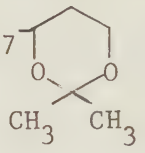
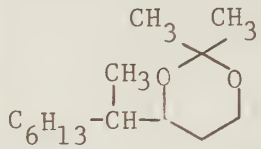
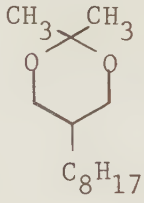
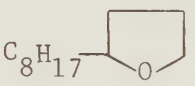
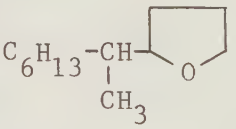
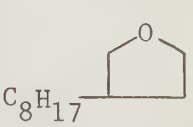
Tableau I

Diol additionné (Rdt)	Adduits	%	Produits de transformation	
			Diesters	Hétérocycles
$HO-CH_2-CH_2-OH$ (4%)	$C_8H_{17}-CH(OH)-CH_2(OH)$ 1a	90	$C_8H_{17}-CH(OAc)-CH_2(OAc)$ 2a	 4a
	$C_6H_{13}-CH(CH_3OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$ 1b	10	$C_6H_{13}-CH(CH_3OAc)-CH(OAc)-CH_2(OAc)$ 2b	 4b
$CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_3$ (5%)	 1i	98+	*	 4c
	 1j	2+	*	 4d

+ Par suite de la présence de plusieurs isomères pour chaque adduit, les chiffres indiqués ne correspondent qu'à une estimation (le dosage a été effectué par mesure des surfaces des pics obtenus en CPV).

* Nous n'avons pas réalisé l'acétylation de la fraction d'addition car elle n'est pas quantitative (décomposition d'une partie des diacétates formés).

Tableau II

Diol additionné (Rdt)	Adduits	%	Produits de transformation	
			Diesters	Hétérocycles
HO-$(CH_2)_3$-OH (14%)	C_8H_{17}-CH(OH)-CH_2-CH_2(OH) 1c	87	C_8H_{17}-CH(OAc)-CH_2-CH_2(OAc) 2c	 5a
	C_6H_{13}-CH(CH_3OH)-CH(OH)-CH_2-CH_2(OH) 1d	7	C_6H_{13}-CH(CH_3OAc)-CH(OAc)-CH_2-CH_2(OAc) 2d	 5b
	C_8H_{17}-CH(CH_2-OH)-CH_2-OH 1e	6	C_8H_{17}-CH(CH_2OAc)-CH_2OAc 2e	 5c
HO-$(CH_2)_4$-OH (27%)	C_8H_{17}-CH(OH)-$(CH_2)_2$-CH_2(OH) 1f	90	C_8H_{17}-CH(OAc)-$(CH_2)_2$-CH_2(OAc) 2f	 6a
	C_6H_{13}-CH(CH_3OH)-CH(OH)-$(CH_2)_2$-CH_2(OH) 1g	7	C_6H_{13}-CH(CH_3OAc)-CH(OAc)-$(CH_2)_2$-CH_2(OAc) 2g	 6b
	C_8H_{17}-CH(CH_2OH)-CH_2-CH_2OH 1h	3	C_8H_{17}-CH(CH_2OAc)-CH_2-CH_2-OAc 2h	 6c

2) Produits d'attaque en β

La proportion d'adduit correspondant à l'attaque en β, plus importante dans le cas du propanediol-1,3 que dans celui du butanediol-1,4, ne constitue pas un résultat très surprenant. En effet, les hydrogènes portés par le carbone 2 sont en β de deux hydroxyles.

Par suite de l'effet stérique au niveau de l'attaque de l'hydrogène tertiaire du butanediol-2,3, on pouvait s'attendre à observer la formation de dodécanediol-2,3. Nous n'avons cependant pu mettre en évidence ce dernier dans la fraction d'addition.

En résumé, nous voyons que l'alkylation radicalaire des α-diols s'effectue avec un rendement très médiocre. Par contre, les propanediol-1,3 et butanediol-1,4 se comportent de façon plus satisfaisante : leur addition aux alcènes peut constituer une voie synthétique intéressante.

CHAPITRE II

ADDITIONS RADICALAIRES DE DIACETATES DE DIOLS

Comme l'alkylation radicalaire des diols s'effectuait avec un rendement médiocre, nous nous sommes proposés d'opérer indirectement en utilisant leurs esters.

Nous pensions ainsi supprimer les deux causes présumées de l'échec :

- faible solubilité oléfine-substrat
- liaisons intermoléculaires dues aux hydrogènes des hydroxyles.

Signalons que H. DIERY et coll. (4) ont utilisé le même artifice en transformant l'éthanediol-1,2 en borate.

Nous avons dans un premier temps essayé d'additionner à l'octène-1 les carbonates d'éthylène et de propylène sous amorçage radicalaire (PDTB, 140°). L'utilisation de ces esters cycliques présentait en outre l'avantage d'avoir une alkylation possible uniquement sur la partie diol ; un inconvénient majeur s'est présenté dès le début de la réalisation : la non-miscibilité des réactifs. Nous n'avons pu mettre en évidence l'adduit attendu.

Nous nous sommes alors proposé d'étudier l'addition des diacétates de diols à l'octène-1.

Ce système de protection nécessite une opération simple pour isoler les diols d'addition : il suffit de saponifier l'adduit brut et de distiller la fraction neutre, le diol de départ étant soluble dans l'eau.

Les additions radicalaires d'esters aux oléfines ont fait l'objet de nombreux travaux (5),(6),(7),(8) dont il se dégage essentiellement la dualité de l'attaque sur les parties acyle et alkoxy.

Ainsi, dans le cas des diacétates de diols, on peut donc penser obtenir (fig. 1) :

- par attaque sur l'acétyle, un diester mixte du diol initial dont la saponification conduira à l'acide carboxylique (A).
- par attaque sur la chaîne carbonée du diol, le diacétate du diol (B) dont la saponification donnera le diol d'alkylation attendu.

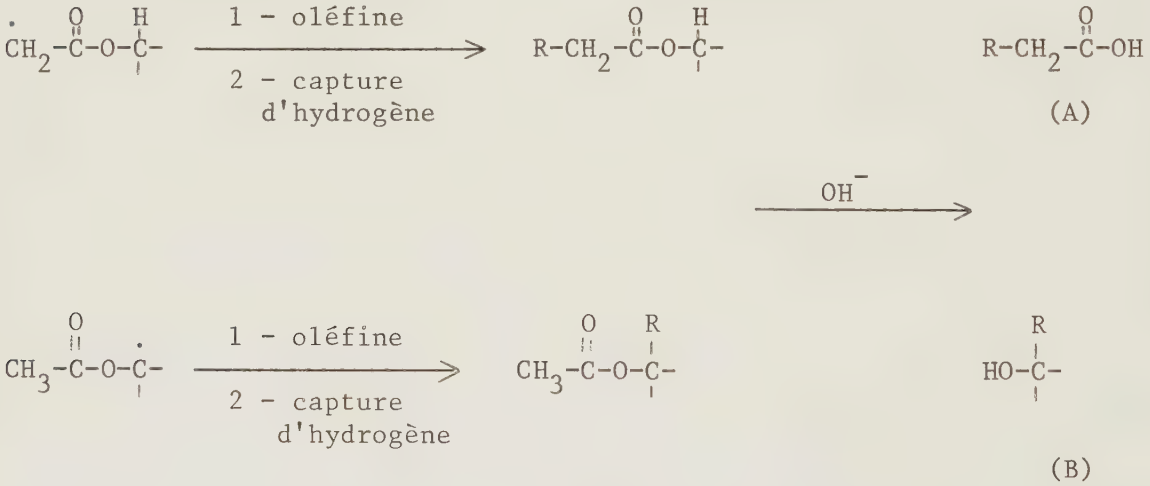


Fig. 1

Nous étudierons l'influence de la température et de la nature du peroxyde sur la composition de la fraction d'addition en utilisant pour amorcer la réaction le PDTB et le PB.

La réaction peut conduire à la substitution de chaque type d'hydrogène du substrat, aussi rechercherons-nous les produits correspondant à l'attaque en β du côté alcoxy.

A - ETUDE DES PRODUITS D'ADDITION

1) Examen direct en CPV

C'est la technique la plus simple bien qu'elle nécessite la synthèse de tous les produits de référence. Elle nous permet en outre d'effectuer le dosage des divers adduits.

2) Saponification des esters

On isole ainsi les diols d'addition, insolubles dans l'eau, et les acides qui passent en solution aqueuse sous forme de sels alcalins. Cette méthode est commode et nous permet d'effectuer une vérification grossière des dosages réalisés par CPV.

Afin de confirmer la présence des divers adduits,nous avons transformé les acides et les diols en produits étudiables par CPV :

- esters d'éthyle pour les acides
- hétérocycles oxygénés pour les diols (diméthyl-2,2 dioxolannes-1,3 pour les diols-1,2, diméthyl-2,2 dioxannes-1,3 pour les diols-1,3, tétrahydrofurannes pour les diols-1,4) afin de les comparer aux authentiques obtenus à partir des acides et diols de synthèse.

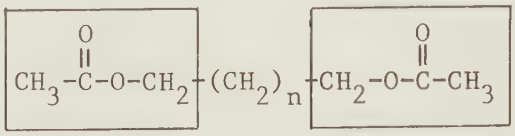
B - RESULTATS ET DISCUSSION

Les compositions des fractions d'addition, les rendements de ces réactions et les produits de transformation des divers adduits sont résumés dans les tableaux III, IV, V et VI.

ALLEN et coll. (5) montrèrent que le produit de monoaddition de l'acétate d'éthyle à l'octène-1 (amorçage PB) contenait deux fois plus d'adduit résultant de l'attaque de la partie éthoxy que de celui provenant de la partie

acétyle. Par contre, MOULINES (8), en étudiant l'addition radicalaire de l'acétate d'éthyle au β-pinène amorcée par le PDTB, trouve des résultats opposés.

Si nous considérons les diacétates de *diols biprimaires* :



n = 0,1,2

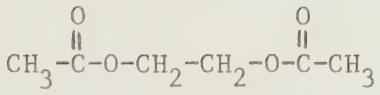
nous mettons en évidence à chaque bout de la chaîne la partie réactive de l'acétate d'éthyle.

Dans cette hypothèse, si nous comparons nos résultats (PB) à ceux d'ALLEN, nous obtenons l'inverse (environ deux fois plus d'adduit correspondant à l'attaque de la partie acyle qu'alcoxy) ; on obtient un résultat voisin de (8) en utilisant le PDTB.

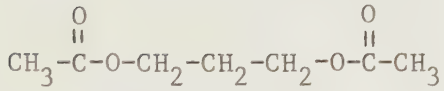
Comme dans le cas des diols, nous avons mis en évidence les produits correspondant à l'attaque en β de la fonction "activante". Avec les esters, il ne semble pas que les produits correspondants aient été déjà mis en évidence.

Lorsqu'on compare les résultats obtenus avec les deux amorceurs, nous notons une augmentation sensible de l'adduit sur la partie alkoxy au détriment de celui obtenu par attaque de la partie acétyle dans le cas du PB. La proportion de l'adduit provenant de la capture d'hydrogène en β de l'oxygène reste sensiblement la même.

A l'aide de ces résultats, on peut essayer d'estimer la réactivité des divers hydrogènes de chaque diacétate dans le cas du PDTB, seul cas significatif.

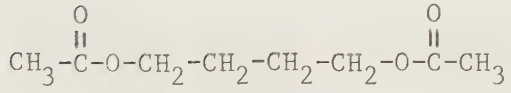


1,9 1



2,5 1,3 1

2 1 (Réactivités relatives des hydrogènes en α de la fonction "activante").



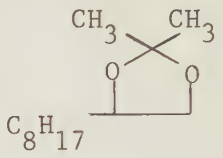
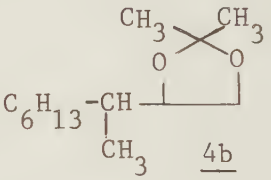
3,3 2,3 1

1,4 1

Dans le cas du butanediol-2,3, nous n'avons pas calculé ces réactivités puisque les résultats obtenus ne sont qu'une estimation des proportions des divers adduits.

Tableau III

Diacétate d'éthanediol-1,2*

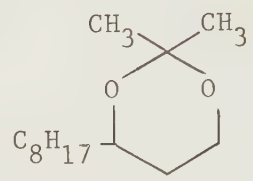
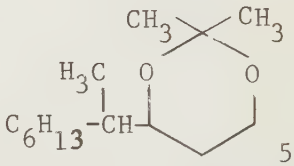
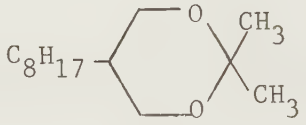
Composition des fractions d'addition		Produits isolés après saponification	Produits de transformation
%	Adduits		
PDTB / PB+			
24 / 30	$AcO-CH(C_8H_{17})-CH_2-OAc$ 2a	$HO-CH(C_8H_{17})-CH_2-OH$ 1a	 4a
2 / 2	$AcO-CH(CH_3-CH-C_6H_{13})-CH_2-OAc$ 2b	$HO-CH(CH_3-CH-C_6H_{13})-CH_2-OH$ 1b	 4b
69 / 62	$C_8H_{17}-CH_2-C(=O)-O-(CH_2)_2-OAc$ 3a	$C_8H_{17}-CH_2-C(=O)-OH$	$C_8H_{17}-CH_2-C(=O)-O-Et$ 7c
5 / 6	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-O-(CH_2)_2OAc$ 3b	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-OH$	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-O-Et$ 7d

* Les fractions d'addition sont obtenues avec des rendements de : PDTB 21 %
PB 6 %

\+ La fraction d'addition contient également du phényloctane et du benzoate de n-octyle 10f (environ 15 %).

Tableau IV

Diacétate de propanediol-1,3*

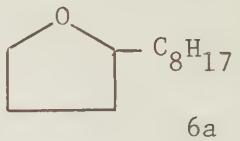
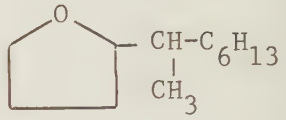
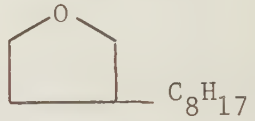
Composition des fractions d'addition (%)		Adduits	Produits isolés après saponification	Produits de transformation
PDTB	PB+			
22	28	$C_8H_{17}-CH(OAc)-CH_2-CH_2(OAc)$ 2c	$C_8H_{17}-CH(OH)-CH_2-CH_2(OH)$ 1c	 5a
1	1	$C_6H_{13}-CH(CH_3OAc)-CH(OAc)-CH_2-CH_2(OAc)$ 2d	$C_6H_{13}-CH(CH_3OH)-CH(OH)-CH_2-CH_2(OH)$ 1d	 5b
9	8	$C_8H_{17}-CH(CH_2-OAc)-CH_2-OAc$ 2e	$C_8H_{17}-CH(CH_2OH)-CH_2-OH$ 1e	 5c
63	58	$C_8H_{17}-CH_2-C(=O)-O-(CH_2)_3-OAc$ 3c	$C_8H_{17}-CH_2-C(=O)-OH$	$C_8H_{17}-CH_2-C(=O)-O-Et$ 7c
5	5	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-O-(CH_2)_3-OAc$ 3d	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-OH$	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-O-Et$ 7d

* Les fractions d'addition sont obtenues avec des rendements de : PDTB 21%
PB 6%

\+ La fraction d'addition contient également du phényloctane et du benzoate de n-octyle 10f (environ 10%).

Tableau V

Diacétate de butanediol-1,4 *

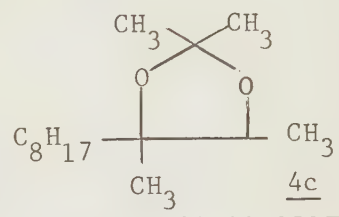
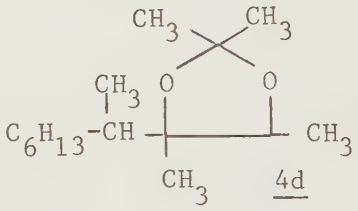
Composition des fractions d'addition (%)		Adduits	Produits isolés après saponification	Produits de transformation
PDTB	PB+			
26	31	$AcO-(CH_2)_3-\underset{\underset{OAc}{|}}{CH}-C_8H_{17}$ 2f	$HO-(CH_2)_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-C_8H_{17}$ 1f	 6a
2	2	$AcO-(CH_2)_3-\underset{\underset{OAc}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C_6H_{13}$ 2g	$HO-(CH_2)_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C_6H_{13}$ 1g	 6b
12	11	$AcO-(CH_2)_2-\underset{\underset{CH_2-OAc}{|}}{CH}-C_8H_{17}$ 2h	$HO-(CH_2)_2-\underset{\underset{CH_2-OH}{|}}{CH}-C_8H_{17}$ 1h	 6c
55	51	$C_8H_{17}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-O-(CH_2)_4-OAc$ 3e	$C_8H_{17}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-OH$	$C_8H_{17}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-O-Et$ 7c
5	5	$C_6H_{13}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-O-(CH_2)_4-OAc$ 3f	$C_6H_{13}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-OH$	$C_6H_{13}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-O-Et$ 7d

* Les fractions d'addition sont obtenues avec des rendements de : PDTB 23%
PB 6%

+ La fraction d'addition contient du phényloctane et du benzoate de n-octyle 10f (environ 10%).

Tableau VI

Diacétate de butanediol-2,3*

Composition des fractions d'addition (%)		Adduits	Produits isolés après saponification	Produits de transformation
PDTB	PB+			
14	21	$C_8H_{17}-C(CH_3)(AcO)-CH(OAc)-CH_3$ 2i	$C_8H_{17}-C(CH_3)(HO)-CH(OH)-CH_3$ 1i	 4c
1	1	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-C(CH_3)(AcO)-CH(OAc)-CH_3$ 2j	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-C(CH_3)(HO)-CH(OH)-CH_3$ 1j	 4d
80	72	$C_8H_{17}-CH_2-C(=O)-O-[CH(CH_3)]_2-OAc$ 3g	$C_8H_{17}-CH_2-C(=O)-OH$	$C_8H_{17}-CH_2-C(=O)-O-Et$ 7c
5	6	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-O-[CH(CH_3)]_2-OAc$ 3h	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-OH$	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-O-Et$ 7d

* Ces résultats ne correspondent qu'à une estimation à l'aide de la CPV (mesure des surfaces des pics) des divers produits. En effet, le dosage est très difficile à effectuer par suite de la présence de diastéréoisomères pour un même adduit, en proportions différentes dans la fraction d'addition et le produit de référence.

Les fractions d'addition sont obtenues avec des rendements de : PDTB 19%
PB 6%

\+ La fraction d'addition contient également du phényloctane et du benzoate de n-octyle 10f (environ 15%).

CHAPITRE III

ADDITION RADICALAIRE DU DIACETATE D'ETHANEDIOL-1,2 AU β-PINENE : PREPARATION DU pM7-ETHANEDIOL-1,2

Afin de pouvoir effectuer les dosages par CPV des divers adduits obtenus lors des additions radicalaires de dioxolannes-1,3 au β-pinène, (2ème partie), nous avons cherché à préparer les produits de référence : la synthèse des pM7-4 dioxolannes-1,3 se fait à partir du pM7-éthanediol-1,2. Sa préparation par les méthodes classiques est longue et difficile ; aussi avons-nous essayé de l'obtenir par voie radicalaire. L'alkylation directe de l'éthanediol-1,2 se révélant impossible, nous avons réalisé l'addition radicalaire de son diacétate au β-pinène.

Les additions radicalaires des composés Σ-H au β-pinène amorcées par les peroxydes (9), conduisent après ouverture du cycle en C4 à des composés de structure p-menthénique (fig. 2).

La fraction d'addition, essentiellement composée des deux adduits décrits fig. 3, est obtenue avec un rendement de 30% environ.

Le dosage des adduits est réalisé de deux manières différentes :

- par pesée des produits récupérés après saponification (méthode chimique).

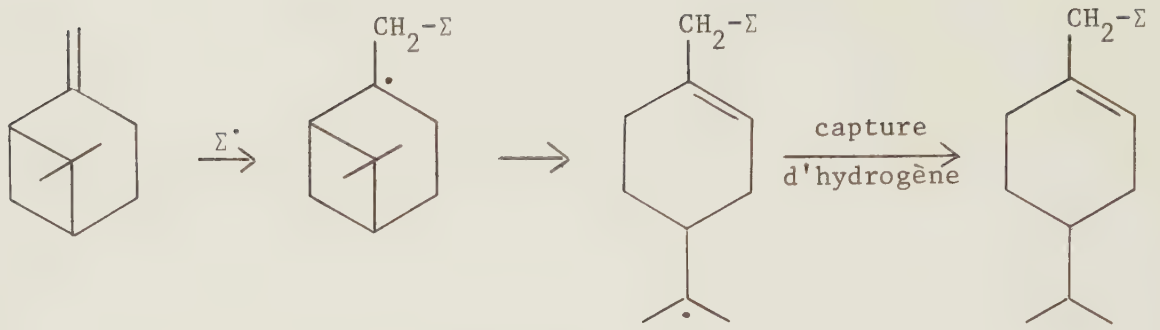


Figure 2

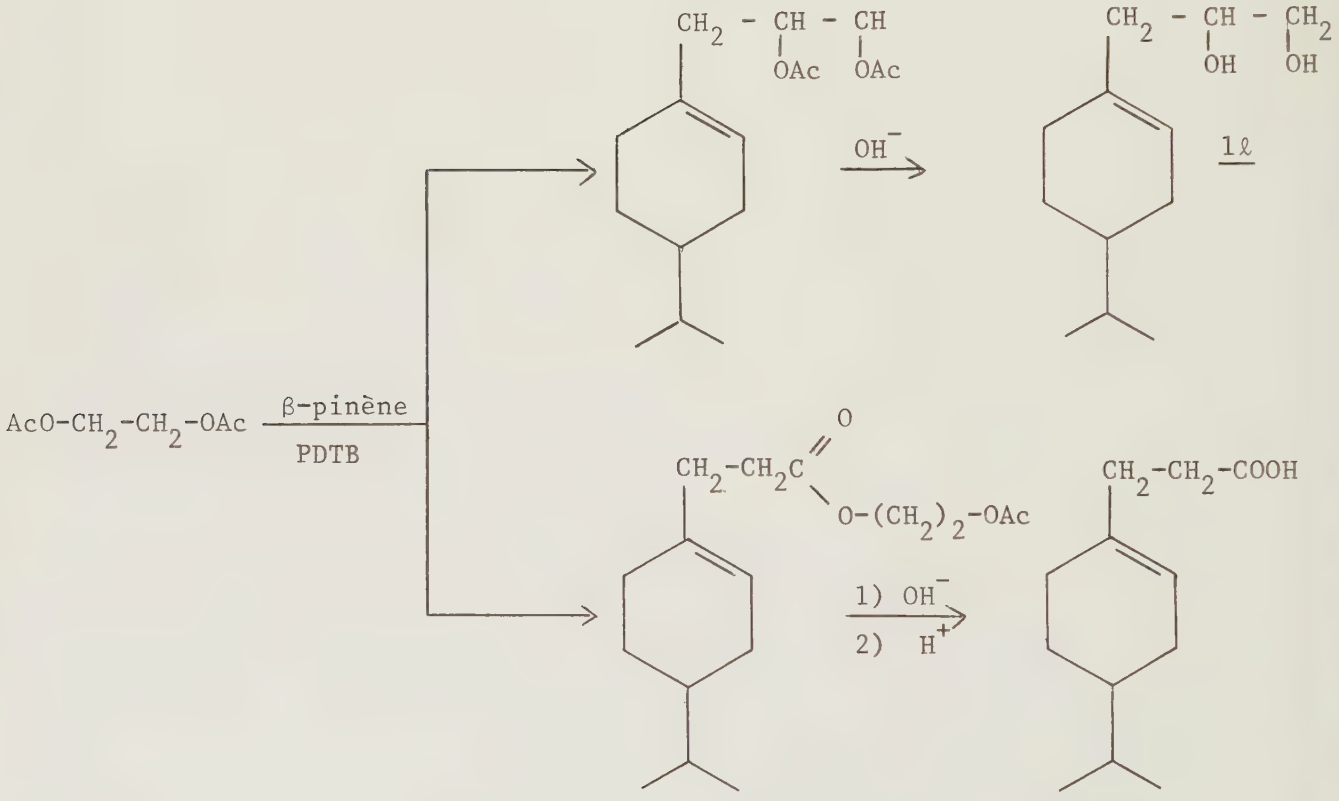


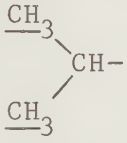
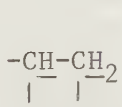
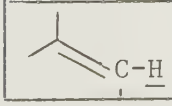
Figure 3

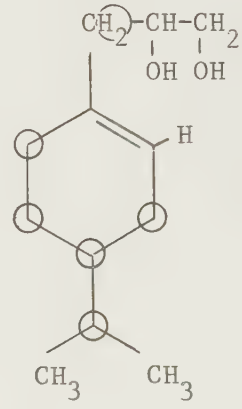
- par étude RMN : l'intégration du multiplet donné par le proton tertiaire en α de l'oxygène a permis le dosage du diacétate de pM7-éthanediol-1,2 ; l'intégration du proton éthylénique correspond à l'ensemble des deux adduits.

Les résultats des dosages sont les suivants :

	Méthode chimique	RMN
% d'attaque sur le CH_3 de l'acétyle	77	76
% d'attaque sur le CH_2 de la partie alkoxy	23	24

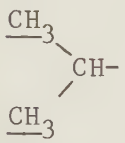
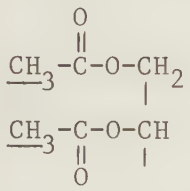
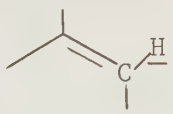
La structure du pM7-éthanediol-1,2 est confirmée par son spectre de RMN et celui de son diacétate.

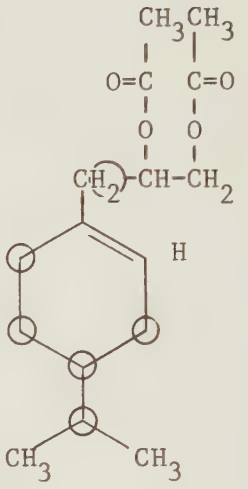
Attribution	Déplacement chimique (ppm)	Intégration
	Doublet centré à 0,89 J = 6 Hz	6 protons
Protons entourés sur la formule	Massifs entre 1,1 et 2,3	10 protons
	Multiplets entre 3,1 et 4	5 protons+
	Multiplet centré à 5,5	1 proton



Solvant $CDCl_3$

+ Après échange à l'eau lourde et intégration on trouve 3 protons.

Attribution	Déplacement chimique (ppm)	Intégration
	doublet à 0,90 J = 6 Hz	6 protons
	2 singulets à 1,96 et 2,0	16 protons
Protons entourés sur la formule	Massifs entre 1,1 et 2,3	
	Multiplets entre 3,7 et 4,4 : partie AB de système ABX.	2 protons
	Multiplets entre 4,8 et 5,3 : partie X correspondante (compliquée par suite de couplage avec hydrogènes viscinaux).	2 protons
	Multiplet centré à 5,4	



Solvant CCl_4

Les analyses centésimales de ces deux composés se sont avérées convenables.

L'acide pM7 carboxylique et son ester de méthyle sont identiques à des échantillons de référence (8) (point de fusion et CPV respectivement).

CONCLUSION

L'alkylation radicalaire des diols par une oléfine se révèle une méthode de synthèse intéressante pour les diols linéaires non ramifiés 1,3 et 1,4, le rendement allant de 15 à 30% suivant le diol additionné.

Par contre, en ce qui concerne les α-diols, les résultats obtenus sont peu intéressants.

L'addition radicalaire du diacétate d'éthanediol-1,2 constitue une voie d'obtention convenable pour le pM7-éthanediol-1,2. L'obtention des autres diols par alkylation radicalaire des diacétates puis saponification n'est guère intéressante. En effet, l'adduit majoritaire correspond à l'attaque de la partie acyle. De plus, on observe une proportion d'attaque en β non négligeable.

BIBLIOGRAPHIE 1ère PARTIE

(1) R.A. GREGG et F.R. MAYO, Disc. Faraday Soc., 1947, 2, 328.
V.D. VOROB'EV et G.I. NIKISHIN, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1966, 1, 138.
D. LEFORT, V.D. VOROB'EV, G.V. SOMOV et G.I. NIKISHIN, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1967, 648.

(2) B. PASKOFF, Thèse Bordeaux, 1968.

(3) G.I. NIKISHIN et V.D. VOROB'EV, Izvest Akad. Nauk SSSR, Odtel. khim. Nauk, 1962, 892.

(4) H. DIERY, S. RITTNER et G. SCHNEIDER, Tenside, 1969, 316.

(5) A.D. PETROV, G.I. NIKISHIN et Y.N. OGIBIN, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1960, 131, 580.

(6) J.C. ALLEN, J.I.G. CADOGAN et D.H. HEY, J. chem. Soc., 1965, 1918.

(7) G.I. NIKISHIN, Y.N. OGIBIN et A.D. PETROV, Izvest Akad. Nauk SSSR, Odtel khim. Nauk , 1961, 1487.

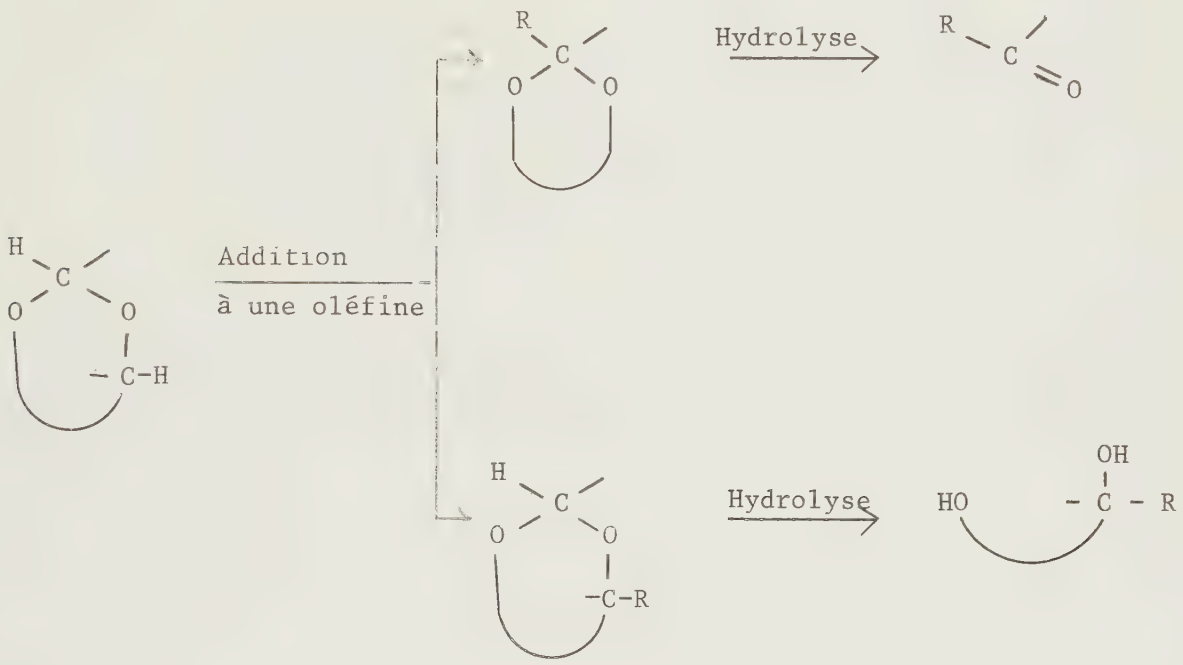
(8) J. MOULINES, Thèse Bordeaux 1967.

(9) R. CALAS et E. FRAINNET, Bull. Soc. chim., 1952, 241.
M. CAZAUX et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1966, 3381.
J. MOULINES et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1966, 3387.
B. PASKOFF, M. CAZAUX et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1968, 2946.

DEUXIEME PARTIE

ADDITIONS RADICALAIRES D'ACETALS CYCLIQUES

L'addition radicalaire des acétals cycliques doit permettre de réaliser indirectement l'alkylation du formaldéhyde, d'aldéhydes et de diols-1,2 ou 1,3 :



Or, nous avons vu que l'alkylation radicalaire de l'éthanediol, directe ou indirecte (par l'intermédiaire de son diacétate ou de son borate), n'est réalisée qu'avec un très mauvais rendement (1)(2)*.

Avant d'aborder l'étude de ces additions radicalaires, nous rappellerons quelques propriétés chimiques de ces acétals ; nous décrirons aussi les résultats obtenus lors de travaux antérieurs de chimie radicalaire effectués sur les acétals cycliques ou linéaires.

---

* Bibliographie p. 83

A - PROPRIETES CHIMIQUES DES ACETALS

Une de leurs caractéristiques essentielles est leur remarquable stabilité en milieu basique et neutre, par exemple :

- les groupes acétals ne sont pas affectés par chauffage en présence de soude diluée, notamment lors de la saponification d'une fonction ester (3).

- dans la conversion d'une fonction nitrile en aldéhyde, l'acétal est inerte vis à vis de l'hydrure de lithium aluminium (4).

Leur réactivité en milieu acide dépend essentiellement du degré de substitution du carbone situé entre les deux oxygènes :

0 substituant : acétal du formaldéhyde
1 substituant : acétal d'aldéhyde
2 substituants : acétal de cétone

SKRABAL et ZLATENA (5) ont trouvé que les vitesses d'hydrolyse des acétals du pentaérythritol varie suivant la séquence 1, 6.10^3, 10^7 quand le dérivé carbonylé est successivement le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone.

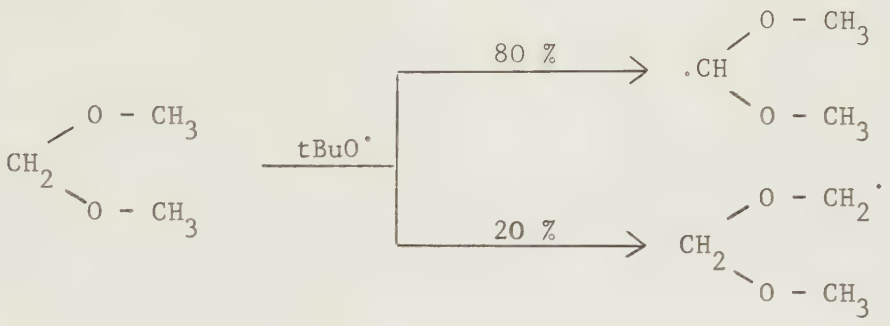
Les acétals cycliques s'hydrolysent beaucoup plus lentement que leurs homologues linéaires. C'est ainsi que, pour les dérivés du méthanal, la vitesse est divisée par 10^4 quand on passe de l'acétal diéthylique à l'acétal cyclique dérivé du pentaérythritol (5).

L'hydrolyse des acétals peut s'effectuer sous l'effet de divers agents (acides minéraux et organiques). LOEWENTHAL (6) a décrit les divers modes d'hydrolyse des acétals et indiqué que les clivages des acétals peuvent être réalisés de façon sélective à condition de contrôler le pH du milieu utilisé.

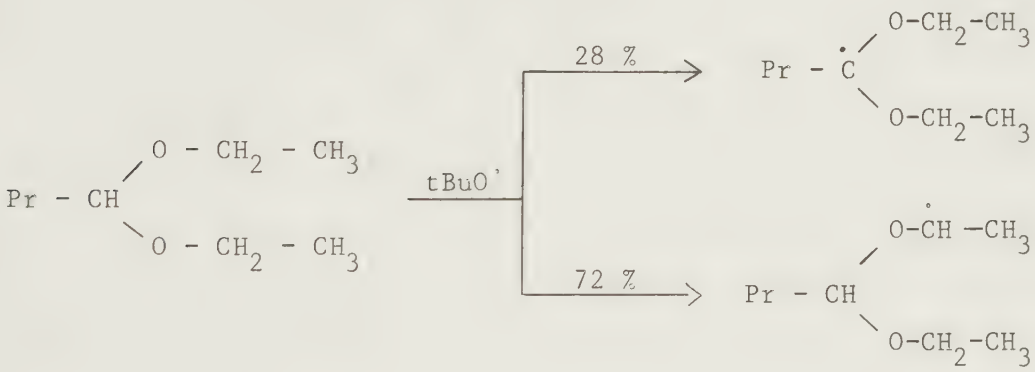
B - REACTIONS RADICALAIRES EFFECTUEES SUR LES ACETALS

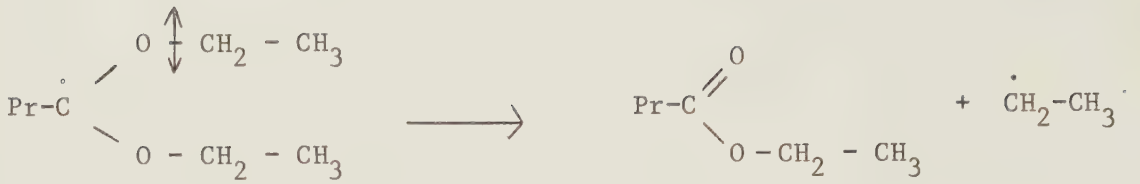
1) Acétals linéaires

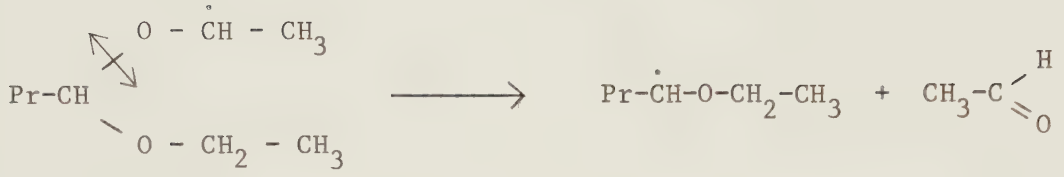
Les résultats donnés par le diméthoxy méthane (7) montrent l'attaque des deux sites réactifs suivant :

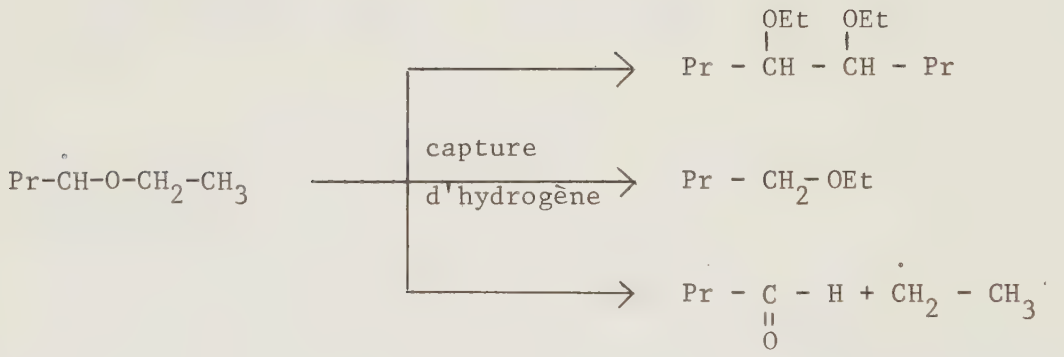


Après action des radicaux sur le diéthoxy-1,1 butane (8), on observe la présence de divers produits dont la formation est attribuée aux mécanismes suivants :



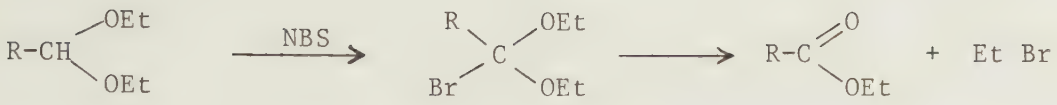






Divers auteurs (7)(9)(10) ont réalisé l'addition du diéthoxy méthane est mis en évidence l'adduit correspondant au radical formé sur le méthylène situé entre les deux oxygènes.

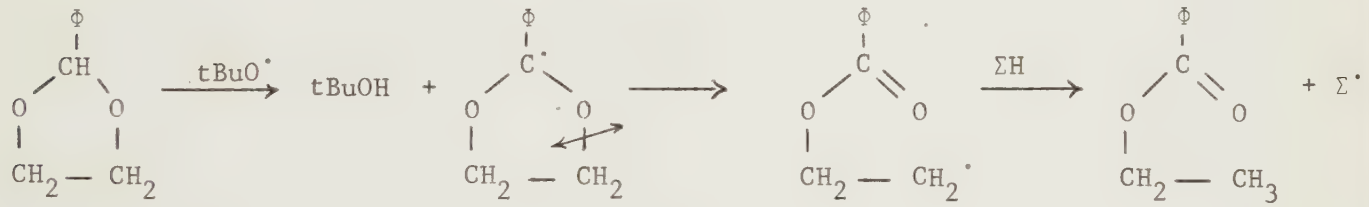
La bromation radicalaire d'acétals du benzaldéhyde par le N-bromo succinimide (NBS) conduit à des esters et à des bromo alcanes (11)(12)(13):



Les auteurs attribuent la formation d'esters à l'instabilité des bromoacétals.

2) Acétals cycliques

HUYSER et GARCIA (14) ont étudié l'action des radicaux t-butoxy sur le phényl-2 dioxolanne-1,3 et expliqué son isomérisation en benzoate d'éthyle par le mécanisme suivant :



Lors de l'action des rayonnements UV sur des acétals cycliques d'aldéhydes en solution acétonique, ELAD et YOUSSEFYEH (15) ont observé la formation des esters correspondants.

ELAD et ROSENTHAL ont par la suite réalisé l'addition radicalaire du dioxolanne-1,3 à diverses oléfines (16) (17).

Les halogénations radicalaires d'acétals cycliques d'aldéhydes conduisent à des esters de bromoalkyle, par suite de l'instabilité du bromo-acétal formé (18) (19) (20). Lorsque l'acétal est disubstitué en 2 on obtient essentiellement les acétals correspondant à la bromation du substituant. Ainsi GELAS (20), par action du NBS en présence de PB à 50° sur le diméthyl-2,2 dioxolanne-1,3, a obtenu essentiellement les bromométhyl-2 méthyl-2 et dibromo-méthyl-2,2 dioxolannes-1,3.

Lors des additions radicalaires effectués sur les acétals cycliques, la plupart des auteurs n'ont signalé que les produits résultant de l'attaque en 2. A notre connaissance, ELAD et ROSENTHAL sont les seuls à avoir signalé la formation du radical en 4. Il faut cependant remarquer que lors de l'action des radicaux t-BuO°(14) ou des rayonnements UV (15) sur les acétals cycliques, la formation du radical en 2 n'a pu être observée que parce qu'il conduisait, après ouverture et capture d'hydrogène, à un ester isomère ; pour sa part, le radical obtenu par attaque sur le carbone 4 ne s'ouvre que très faiblement, conduisant ainsi à des produits légers difficilement décelables (méthanal et éthanal dans le cas du dioxolanne).

Récemment, FILLIATRE, BRIGAND et LALANDE (21) ont observé l'attaque des hydrogènes portés par le carbone 4 lors de la peroxydation des dioxolanne-1,3, méthyl-2 dioxolanne-1,3, dioxanne-1,3 et diméthyl-5,5 dioxanne-1,3.

De tous ces résultats sur la chimie radicalaire des hétérocycles dioxygénés-1,3, il ressort que la formation d'un radical s'effectue préférentiellement sur le carbone 2. Le radical ainsi formé peut par la suite s'isomériser par scission en β.

Nous nous sommes initialement proposé d'étudier l'addition radicalaire du dioxolanne-1,3 à l'octène-1. Les résultats obtenus nous ont ensuite amené à étudier l'addition de ses homologues mono et diméthylés en 2 à la même oléfine.

Afin de voir si la réactivité de l'oléfine influençait la composition de la fraction d'addition, nous avons répété l'addition de ces dioxolannes sur une autre oléfine, le β-pinène.

Observant alors l'importante ouverture des radicaux hétérocycliques à 160°, nous avons étudié l'effet de la température sur leur stabilité en opérant avec le PB comme amorceur (90°).

Afin de voir l'influence de la tension du cycle sur l'aptitude à l'ouverture des radicaux hétérocycliques formés, nous avons également additionné le dioxanne-1,3 à l'octène-1.

CHAPITRE I

ADDITIONS RADICALAIRES DU DIOXOLANNE-1,3 A L'OCTENE-1 ET AU β-PINENE

I - ADDITION A L'OCTENE-1

A - Peroxyde de di-t-butyle

Le substrat récupéré après la réaction contient 10% de formiate d'éthyle 7a provenant du dioxolanne 4f par le mécanisme décrit figure 2 + (R = H).

La fraction d'addition est un mélange très complexe de dioxolannes (D), d'esters (E), d'alcools (A), de composés carbonylés (C).

L'identification et le dosage des différents produits ont été réalisés par chromatographie en phase vapeur (CPV) sur le produit brut. Pour confirmer ces résultats, nous avons soumis la fraction d'addition à des transformations chimiques ayant pour but la caractérisation et l'identification des divers composants sous d'autres formes* :

---

* cette méthode générale d'étude sera utilisée pour toutes les fractions d'addition des hétérocycles dioxygénés-1,3.

+ Voir p. 50

- pour les alcools, l'action du chlorure de benzoyle dans la pyridine donne des benzoates facilement séparables du mélange par distillation.

- pour les esters, la saponification permet d'isoler les acides et les alcools, caractérisés à l'état de benzoates.

- pour les dérivés carbonylés, difficiles à séparer en CPV, nous avons effectué : 1) réduction en alcools
2) benzoylation et distillation.

- pour les dioxolannes, l'hydrolyse (HCl dilué) conduit à des aldéhydes et à des diols. Ces derniers sont transformés en diacétates aux fins d'identification en CPV.

L'évolution de ces différents produits au cours de ces transformations est suivie par IR et CPV.

Le tableau I résume les divers traitements subis par l'adduit brut, obtenu avec un rendement d'environ 40%.

Les dioxolannes 4i, 4j, 4k et 4ℓ sont les produits normalement attendus pour l'addition KHARASCH et anti-KHARASCH (22) des radicaux Ia et IIa à l'octène-1.

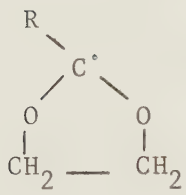
Il semble que les *alcools* 12a et 12c proviennent de la décomposition thermique des esters 8a et 8c. En effet, si l'on porte un de ces formiates à 160° pendant 4 heures, on constate qu'il se forme l'alcool correspondant (environ 10%).

La présence des *esters* 7e et 7f s'explique par l'isomérisation radicalaire des dioxolannes 4i et 4j (figure 2[+], R = C_8H_{17} ou R = C_6H_{13}-$\underset{CH_3}{\overset{|}{CH}}$). Une solution de PDTB dans l'octyl-2 dioxolanne-1,3 (1/10 molaire) portée à 160° pendant 4 heures donne :

[+] Voir p. 50

Tableau I

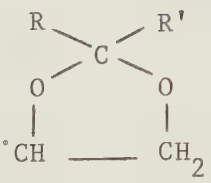
Composition de la fraction d'addition			Mélange traité	Transformations	Produits de transformation pour identification
%					
PDTB	PB	Constituants			
			C+D+E+A		
3 Traces	2	$C_9H_{19}-CH_2OH$ 12a $C_8H_{17}-CHOH-CH_3$ 12c — A		BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate de n-décyle 10a Benzoate de décyle-2 10c
			C+D+E		
3	Traces	$C_8H_{17}C(=O)O-CH_2-CH(CH_3)$ 7e	fraction acide	SAPONIFICATION	Acide nonanoïque (ester d'éthyle 7e)
Traces		$C_6H_{13}-CH(CH_3)-C(=O)O-CH_2-CH_3$ 7f			Acide méthyl-2 octanoïque (ester d'éthyle 7f)
37	11	$H-C(=O)O-CH_2-CH_2-C_8H_{17}$ 8a — E			Benzoate de n-décyle 10a
3	Traces	$H-C(=O)O-CH_2-CH(CH_3)-C_6H_{13}$ 8b	fraction neutre	BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate de méthyl-3 nonyle 10b
2	Traces	$H-C(=O)O-CH(CH_3)-C_8H_{17}$ 8c			Benzoate de décyle-2 10c
			C+D		
Traces		$C_8H_{17}-CH_2-C(=O)H$ 11a $C_8H_{17}-C(=O)-CH_3$ 11b — C		REDUCTION BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate de n-décyle 10a Benzoate de décyle-2 10c
			D		
12	39	$C_8H_{17}-CH(O-CH_2-CH_2-O)$ 4i		HYDROLYSE HCl DISTILLATION	Nonanal 11c
2	4	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH(O-CH_2-CH_2-O)$ 4j			Méthyl-2 octanal 11d
35	39	$CH_2(O-CH_2-CH(O-)-C_8H_{17})$ 4k — D			Décanediol-1,2 (diacétate 2a)
3	4	$CH_2(O-CH_2-CH(O-)-CH(CH_3)-C_6H_{13})$ 4ℓ			Méthyl-3 nonanediol-1,2 (diacétate 2b)



I

a R=H

b $R=CH_3$

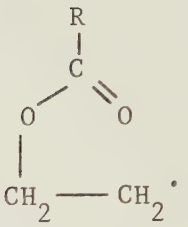


II

a R=R'=H

b $R=CH_3$ R'=H

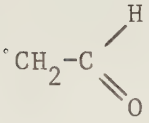
c $R=R'=CH_3$



III

a R=H

b $R=CH_3$



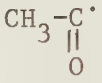


Figure 1

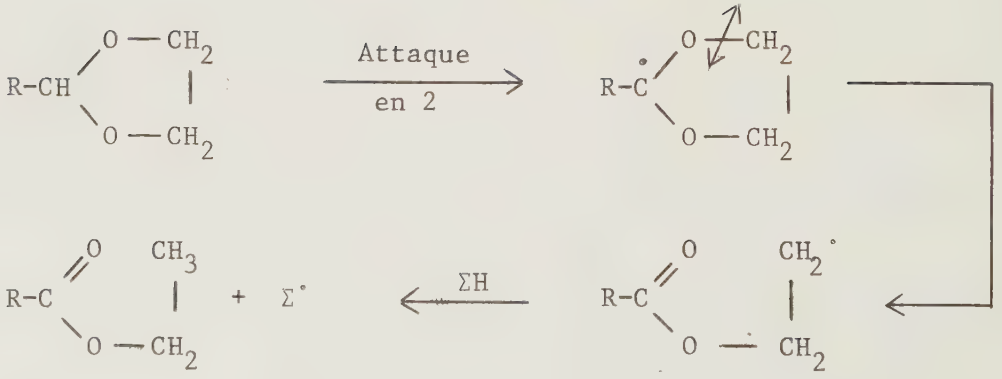


Figure 2

Octyl-2 dioxolanne-1,3	4i	45%
Nonanoate d'éthyle	7e	54%
Nonanal	11c	1%

ce dernier se formant vraisemblablement (fig. 3*, R = C_8H_{17} R'=R''=H) après attaque radicalaire sur le carbone 4 du dioxolanne 4i.

Les *esters* 8a et 8b proviennent de l'addition à l'octène-1 du radical IIIa. Ils peuvent être également formés, ainsi que *l'ester* 8c, par isomérisation radicalaire des dioxolannes 4k et 4ℓ. En effet, si l'on porte à 160° pendant 4 heures un mélange d'octyl-4 dioxolanne-1,3 et de PDTB (1/10 molaire) on obtient :

Octyl-4 dioxolanne-1,3	4k	59%
Décanal 11a + décanone-2	11b	2%
Formiate de décyle 8a + décanol-1	12a	26%
Formiate de décyle-2 8c + décanol-2	12c	13%

L'obtention de ces produits à partir du dioxolanne 4k peut s'expliquer par les mécanismes décrits fig. 3*(11a et 11b ; R=R'=H , R''= C_8H_{17}) et fig. 4* (8a et 8c ; R = H R' = C_8H_{17}).

Les *esters* 7e, 7f et 8c peuvent aussi provenir de l'addition, à l'octène-1, du formiate d'éthyle formé par isomérisation radicalaire du dioxolanne 4f (fig. 2* R=H).

Pour écarter cette dernière possibilité, nous avons effectué l'addition du formiate d'éthyle à l'octène-1 (10/1/0,2). La fraction d'addition, obtenue avec un rendement très faible (7 % par rapport à l'oléfine) est essentiellement constituée par les esters 7e et 8c (en quantités sensiblement égales). Ce très faible rendement et les résultats obtenus lors des isomérisations des octyl-dioxolannes semblent indiquer que ces esters proviennent essentiellement de l'ouverture des dioxolannes d'addition.

---

* Voir p. 50, 52 et 54

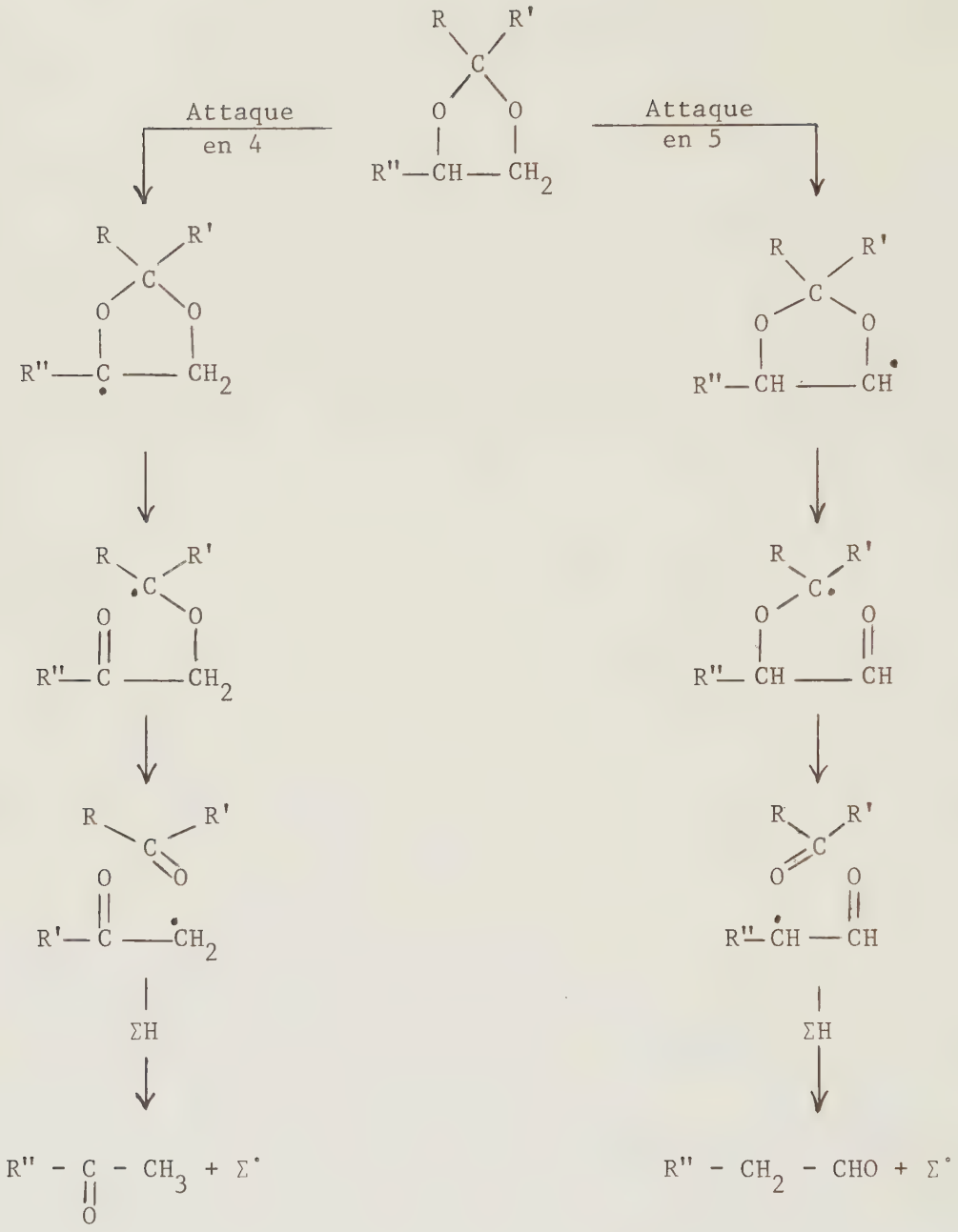

Attaque
en 4
Attaque
en 5
R''—CH—CH2
R''—C—CH2
R''—CH—CH
R'—C—CH2
R''—CH—CH
ΣH
ΣH
R'' - C - CH3 + Σ°
R'' - CH2 - CHO + Σ°

Figure 3

L'isomérisation du dioxolanne 4k indique un mode de formation possible des *dérivés carbonylés* 11a et 11b. Nous pouvons également envisager une double scission en β du radical IIa (fig. 3*; R=R'=R"=H) conduisant à IV. Ce dernier peut :

- après addition à l'octène-1 et capture d'hydrogène, conduire au *décanal* 11a
- après capture d'hydrogène, donner l'acétaldéhyde (difficilement détectable dans les conditions opératoires).
- s'isomériser en radical acétyle V, bien que ce type de transposition ne semble pas avoir été mis en évidence dans des conditions comparables ; l'addition de V conduirait alors à la *décanone-2* 11b.

B - Peroxyde de benzoyle

Le substrat récupéré après réaction ne contient pas de formiate d'éthyle. La fraction d'addition, obtenue avec un rendement de 4%, a la composition décrite tableau I.

Il est à noter que le rendement obtenu reflète un taux de conversion très faible, et non une évolution ultérieure des produits initiaux. En effet, les réactifs en excès sont presque intégralement récupérés et après distillation de l'adduit brut, le résidu est peu important, contenant essentiellement du benzoate d'octyle et du phényl octane.

Les *dioxolannes* 4i, 4j, 4k et 4ℓ sont les composés normalement attendus.

Le dioxolanne 4i, soumis à l'action du PB (1/10 molaire) à 90°, pendant 9 heures, conduit au nonanoate d'éthyle 7e, avec un rendement de 2%.

Le dioxolanne 4k, dans les mêmes conditions, donne des traces de formiates de décyle et de décyle-2.

Il semble donc que le *formiate* 8a, obtenu en assez forte proportion, provienne essentiellement de l'addition, à l'octène-1, du radical IIIa formé par ouverture du radical dioxolanne-1,3 yle-2.

La formation des autres produits obtenus s'explique par les mêmes mécanismes que ceux décrits dans le paragraphe précédent.

---

* Voir p. 52

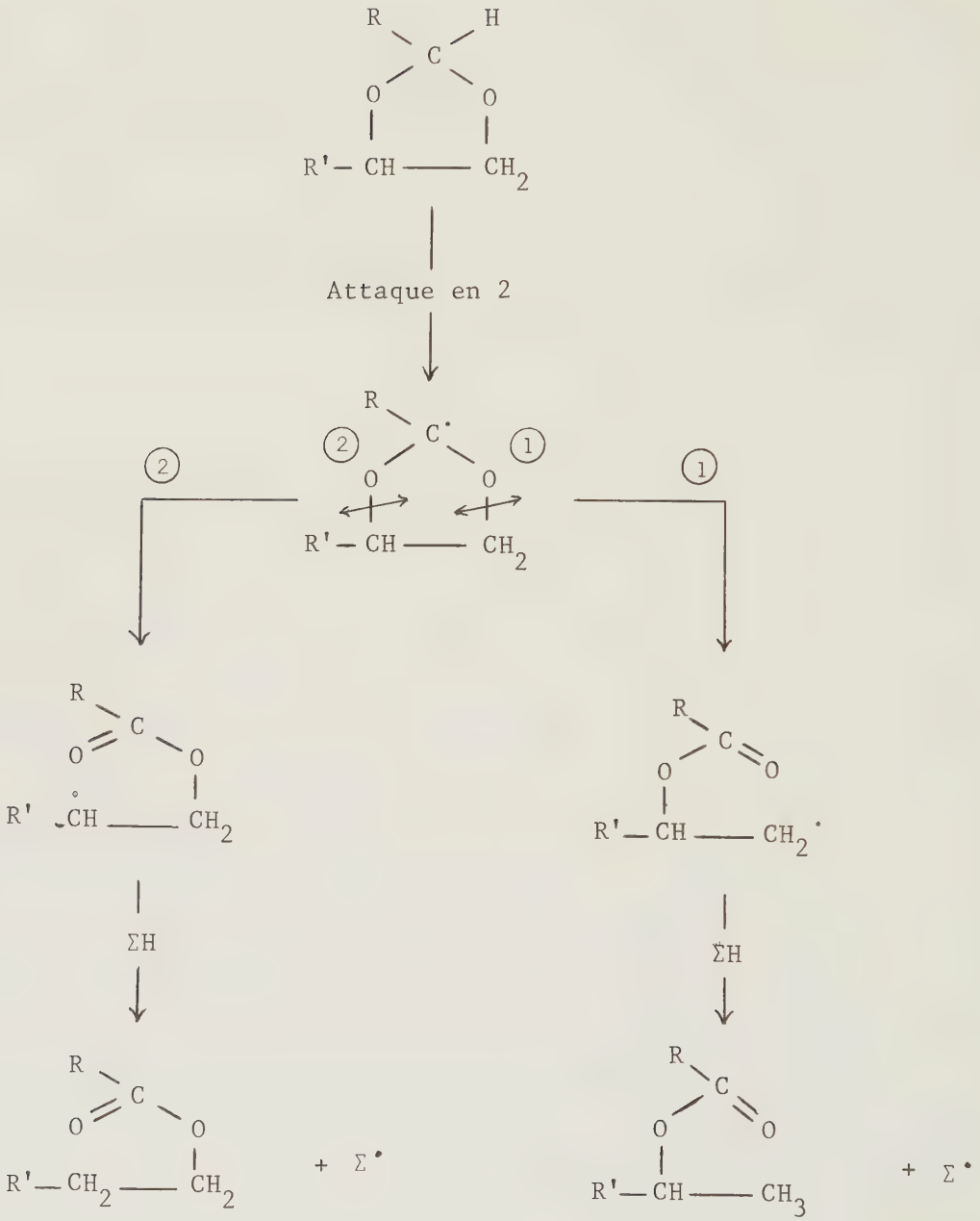


Figure 4

C - Réactivités relatives des hydrogènes en 2 et 4 du dioxolanne-1,3

Nous allons essayer d'interpréter les résultats obtenus (addition et isomérisations) en fonction des labilités relatives des hydrogènes en 2 et en 4 dans le dioxolanne-1,3 : il faut déterminer les fractions molaires des constituants du produit d'addition formés à la suite des attaques initiales en 2 et 4 dans le dioxolanne-1,3.

Pour pouvoir discuter les résultats obtenus, il nous faudra supposer que les attaques radicalaires et les ouvertures des radicaux alkyl-dioxolanne-yles s'effectuent avec les mêmes sélectivités que l'on soit en phase pure (isomérisation de 4i et 4k) ou en solution très diluée (addition).

a) PDTB

Si nous considérons que l'ester 8c a une seule provenance (isomérisation radicalaire du dioxolanne 4i), les pourcentages relatifs des esters 8a et 8c obtenus à partir de 4k étant les mêmes que dans l'essai témoin, nous déterminons par différence le pourcentage de formiate 8a dérivant du radical Ia.

Nous pouvons alors établir un bilan quantitatif des attaques en 2 et 4, mais uniquement au niveau des adduits 1/1 :

Attaque en 2 : $3(7e) + 36(8a + 12a) + 3\ (8b) + 12\ (4i) + 2(4j) = 56\%$

Attaque en 4 : $2(8c) + 35(4k) + 3(4\ell) + 4\ (8a + 12a) = 44\%$

Si l'on considère la réactivité relative des hydrogènes en positions 2 et 4, on voit que l'hydrogène en 2 s'avère environ 2,5 fois plus réactif que celui en 4.

Toutefois, trois raisons majeures limitent la validité de ce calcul :

- la méthode de dosage ; chacun des pourcentages additionnés est entaché d'une incertitude absolue d'au moins 1%, ce qui conduit à un rapport de réactivité $(2,5 \pm 0,6)$.

- l'hypothèse, tout à fait arbitraire, qui sert de base à ce raisonnement, (sélectivité identique en phase pure et en solution)
- l'obtention de formiate d'éthyle ; en effet, pour une mole de produit d'addition, il se forme 2,5 moles de formiate d'éthyle (scission en β du radical Ia). On voit donc que les produits légers (ouverture des radicaux hétérocycles initiaux) ont une importance prépondérante dans le bilan global des réactivités au niveau de l'initiation. Il n'est malheureusement guère possible de déceler et de doser le méthanal et l'éthanal qui résulteraient de l'ouverture du radical IIa.

b) PB

Par contre, en opérant à 90°, on voit qu'il se forme bien moins d'esters par ouverture des divers hétérocycles présents dans le milieu. Dans ces conditions, nous pouvons faire un bilan quantitatif concernant les attaques en 2 et 4 au niveau des produits de monoaddition :

Attaque en 2 : 39 (4i) + 4 (4j) + 11 (8a) + 2 (12a) = 56%

Attaque en 4 : 39 (4k) + 4 (4ℓ) = 43%

ce qui conduit à un rapport de réactivité r_{H_2}/r_{H_4} = (2,5 ± 0,6) compte tenu de l'incertitude absolue des dosages.

II - ADDITION au β-PINENE

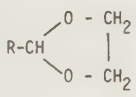
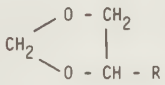
A - Peroxyde de di-t-butyle

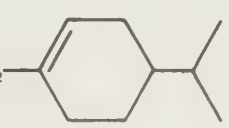
Le substrat récupéré après réaction contient environ 10% de formiate d'éthyle dont la présence s'explique par un mécanisme de scission en β (fig. 2* R=H).

---

* Voir p. 50

Tableau II

Composition de la fraction d'addition (%) PDTB	PB	Constituants	Mélange traité	Transformations	Produits de transformation pour identification
			A+C+D+E		
2	3	$R-CH_2-CH_2-OH$ 12d		BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate de pM7-2 éthyle 10d
Traces		$R-CH(OH)-CH_3$ 12e — A			Benzoate de pM7-1 éthyle 10e
			C+D+E		
Traces		$R-C(=O)-O-CH_2-CH_3$ 7g	Fraction acide	SAPONIFICATION	Acide pM7 carboxylique (ester d'éthyle 7g)
45	14	$H-C(=O)-O-CH_2-R$ 8d — E	Fraction neutre	BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate de pM7-2 éthyle 10d
Traces		$H-C(=O)-O-CH(CH_3)-R$ 8e			Benzoate de pM7-1 éthyle 10e
			C+D		
1	1	$R-CH_2-CHO$ 11e $R-C(=O)-CH_3$ 11f — C		REDUCTION BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate de pM7-2 éthyle 10d Benzoate de pM7-1 éthyle 10e
			D		
17	37	 4m			La présence des dioxolannes 4m et 4n est confirmée par étude RMN de (D).
34	45	 4n — D			

R = 

Le tableau II résume les divers traitements subis par l'adduit brut, obtenu avec un rendement de 19% par rapport au β-pinène introduit.

Les mécanismes de formation des divers produits sont les mêmes que ceux proposés dans le cas de l'octène-1 (R = pM7 au lieu de octyl).

Par contre, une différence importante est observée, quand on traite les dioxolannes 4m et 4n par le PDTB à 160° : alors que les octyl-2 et octyl-4 dioxolannes conduisaient aisément à des produits d'ouverture, les dioxolannes 4m et 4n sont récupérés pratiquement inchangés après le même traitement.

B - Peroxyde de Benzoyle

Comme nous l'avions observé dans le cas de l'octène-1, le substrat récupéré ne contient pas de formiate d'éthyle. La fraction d'addition (Rdt = 2%) est décrite tableau II.

Là aussi, le formiate 8d provient uniquement de l'addition du radical IIIa au β-pinène ; en effet, après action du PB (0,1 molaire) pendant 9 heures à 90°, les dioxolannes 4m et 4n sont également récupérés inchangés.

C - Réactivités relatives des hydrogènes en 2 et 4 du dioxolanne-1,3

a) PDTB

Les pM7-dioxolannes-1,3 ne subissant qu'une très faible isomérisation en présence de PDTB, il nous est beaucoup plus facile d'établir un bilan quantitatif en ce qui concerne les attaques en 2 et 4 au niveau des adduits 1/1 :

en 2 : 2 (12d) + 45 (8d) + 17 (4m) = 64%

en 4 : 1 (11e + 11f) + 34 (4n) = 35%

Ces résultats nous donnent un rapport de réactivité par atome d'hydrogène $r_{H_2}/r_{H_4} = 3,7$.

Le rapport de réactivité ainsi calculé n'est qu'indicatif. En effet, la validité de ce calcul est limitée par deux raisons majeures :

- la méthode de dosage : chacun des pourcentages additionnés est entaché d'une incertitude absolue d'au moins 1%.

- l'obtention de formiate d'éthyle : on ne tient pas compte des produits légers qui ont une importance prépondérante dans le bilan global de réactivité puisqu'il se forme 5 moles de formiate d'éthyle pour une mole de produit d'addition. De plus; il est difficile de déceler et de doser le méthanal et l'éthanal provenant de l'ouverture du radical dioxolanne-1,3 yle-4.

b) PB

Le bilan quantitatif des attaques en 2 et 4 au niveau des adduits obtenus par initiation au PB se traduit par :

Attaque en 2 : 14 (8d) + 37 (4m) + 3 (12d) = 54%
Attaque en 4 : 45 (4n) + 1 (11e + 11f) = 46%

Un hydrogène en position 2 se révélerait donc environ 2,5 fois plus réactif qu'un hydrogène en 4 dans les conditions de la réaction. Comme précédemment, ce résultat ne doit être considéré que comme un ordre de grandeur.

III - DISCUSSION

1) Réactivités relatives des hydrogènes en 2 et 4 dans le dioxolanne-1,3

Les rapports r_{H_2}/r_{H_4} déterminés dans les deux paragraphes précédents sont les suivants :

Oléfine	r_{H_2}/r_{H_4}	
	PDTB (160°)	PB (90°)
octène-1	2,5	2,5
β-pinène	3,7	2,5

Si nous comparons les résultats obtenus pour une même oléfine aux deux températures, nous voyons qu'ils ne satisfont pas à la règle classique de la sélectivité . L'évolution du radical Ia peut expliquer ce résultat anormal. En effet, ce dernier, à 160°, s'isomérise en radical primaire IIIa, beaucoup plus réactif que les autres radicaux présents dans le milieu (Ia et IIa). De ce fait, les résultats déterminés dans le cas du PDTB sont faussés.

Dans le cas du PB, les rapports de réactivité ainsi calculés sont plus proches de la réalité puisque l'on observe très peu d'ouverture des radicaux Ia à 90°(absence de formiate d'éthyle). Abstraction faite des incertitudes absolues dues à la méthode de dosage, ce résultat n'est cependant pas rigoureusement exact par suite de la présence des formiates (8a et 8b pour l'octène-1 et 8d pour le β-pinène), ces derniers n'ayant qu'une origine possible : l'addition du radical IIIa aux oléfines.

Les rapports de réactivité, calculés dans le cas du PB pour les deux oléfines, sont identiques alors que nous avons un écart notable avec le PDTB. Cette différence peut s'expliquer par la présence plus importante de formiate correspondant à l'addition du radical IIIa à l'oléfine dans le cas du β-pinène. En effet, après dosage des divers adduits on trouve, dans les fractions d'addition du β-pinène et de l'octène-1, respectivement 45% de 8d et 40% de (8a+8b). De plus, dans le cas de l'octène-1, 4% du formiate 8a proviennent de l'ouverture radicalaire du dioxolanne 4k (voir I-C Réactivités relatives). De ce fait les proportions des adduits provenant uniquement

de l'addition du radical IIIa à l'oléfine dans les fractions d'addition sont :

β-pinène 45 %
octène-1 36 %

On peut voir une explication de cette différence dans la présence du cycle en C4 au voisinage de la double liaison dans la molécule de β-pinène : l'addition du radical IIIa, vraisemblablement moins gênée par l'effet stérique que celle des radicaux Ia et IIa, s'effectuera préférentiellement aux autres.

2) Isomérisation radicalaire des dioxolannes

Que l'on opère avec le β-pinène ou avec l'octène-1, le dioxolanne récupéré après réaction contient 10% de formiate d'éthyle lorsque l'amorçage se fait par le PDTB ; par contre avec le PB on récupère le dioxolanne inchangé.

Comme pour le substrat nous voyons que les octyl dioxolannes subissent une isomérisation importante à 160° sans être affectés à 90°.

Par contre, que l'on opère à 90° ou 160°, les dioxolannes adduits obtenus avec le β-pinène ne s'isomérisent pratiquement pas. Comme nous le montrerons dans la III^{ème} partie la présence d'hydrogènes allyliques dans les pM7 dioxolannes permet d'en rendre compte.

CHAPITRE II

ADDITIONS RADICALAIRES DU METHYL-2 DIOXOLANNE-1,3 A L'OCTENE-1 ET AU β-PINENE

I - ADDITION A L'OCTENE-1

A - Peroxyde de di-t-butyle

Le substrat récupéré contient 12% d'acétate d'éthyle provenant de l'ouverture du radical hétérocyclique Ib (fig. 2*, R=CH_3).

Le tableau III résume les divers traitements subis par l'adduit brut, obtenu avec un rendement de 48% par rapport à l'oléfine mise en jeu.

Les *esters* 9a et 9b sont obtenus par addition du radical IIIb à l'octène-1. Mais ils peuvent aussi être formés par isomérisation des dioxolannes 4q et 4r . En effet, si l'on porte à 160°, pendant 4 heures, un mélange de méthyl-2 octyl-4 dioxolanne-1,3 et de PDTB (1/10 molaire), on obtient :

Méthyl-2 octyl-4 dioxolanne-1,3	4q	43%
Acétate de décyle	9a	36%
Acétate de décyle-2	9c	17%
Décanone-2 et décanal	11b 11a	4%

---

* Voir p. 50

Les mécanismes décrits fig. 3 et 4 rendent compte de la formation de ces produits (9a et 9c fig. 4*, R = CH_3 , R' = C_8H_{17} ; 11a et 11b fig. 3*, R = CH_3 , R' = H , R'' = C_8H_{17}).

Nous voyons que l'attaque du dioxolanne 4o en positions 4 et 5 conduit aux *dérivés carbonylés* 11a et 11b . Ces derniers peuvent aussi provenir de l'addition à l'octène-1 des radicaux IV et V (double scission en β de IIb).

Cependant, la *décanone-2* peut avoir une autre origine ; en effet, un mélange de dioxolanne 4o et de PDTB (1/10 molaire), porté à 160° pendant 4 heures, donne (fig. 3* R = C_8H_{17} R' = CH_3 R'' = H):

Méthyl-2 octyl-2 dioxolanne-1,3	4o	88 %
Décanone-2	11b	12 %

L'ester 9c peut se former par isomérisation radicalaire du dioxolanne 4q . Il faut cependant noter qu'il peut aussi être obtenu par addition radicalaire, à l'octène-1, de l'acétate d'éthyle formé par ouverture du méthyl-2 dioxolanne-1,3. Au cours de cette réaction, le rendement par rapport à l'oléfine est faible (environ 10%) ; il se forme deux produits principaux :

Acétate de décyle-2	9c	55 %
Décanoate d'éthyle	7c	45 %

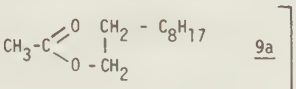
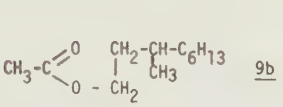
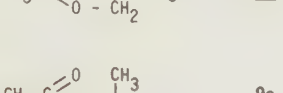
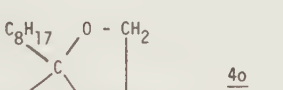
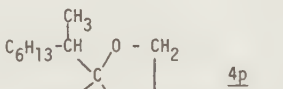
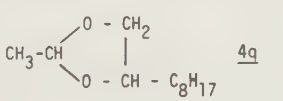
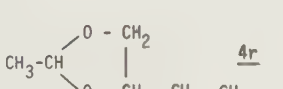
Or, ce dernier ester n'a pu être mis en évidence dans la fraction d'addition obtenue à partir du méthyl-2 dioxolanne-1,3. Il semble donc que l'acétate de décyle-2 provienne uniquement de l'isomérisation du dioxolanne 4q.

B - Peroxyde de benzoyle

Le substrat récupéré après réaction ne contient pas d'acétate d'éthyle. La fraction d'addition, obtenue avec un rendement de 5%, a la

* Voir p. 52 et 54

Tableau III

Composition de la fraction d'addition % PDTB	% PB	Constituants	Mélange traité	Transformations	Produits de transformation pour identification
			E+C+D		
35	12	 9a	E	SAPONIFICATION BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate de n-décyle 10a
4	traces	 9b			Benzoate de méthyl-3 nonyle 10b
5	traces	 9c			Benzoate de décyle-2 10c
			C+D		
4	1	11a 11b	C	REDUCTION BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate de n-décyle 10a; Benzoate de décyle-2 10c
			D_1+D_2		
18	39	 4o	D_1	HYDROLYSE acide tartrique aqueux DISTILLATION	Décanone-2 11b; Méthyl-3 nonanone-2 11h
3	4	 4p			
			D_2		
14 cis 14 trans	15 cis 24 trans	 4q	D_2	HYDROLYSE (HCl)	Décanediol-1,2 1a (diacétate 2a)
3	4	 4r			Méthyl-3 Nonanediol-1,2 1b (diacétate 2b)

composition décrite dans le tableau III.

Les réactifs en excès sont récupérés inchangés et, après distillation de l'adduit brut, on n'obtient qu'un très faible résidu.

Les dioxolannes 4o et 4q, soumis à l'action du PB (0,1 molaire) pendant 9 heures, conduisent aux résultats suivants :

Dioxolanne 4o

Méthyl-2 octyl-2 dioxolanne-1,3 4o	98%
Décanone-2 11b	2%

Dioxolanne 4q

Méthyl-2 octyl-4 dioxolanne-1,3 4q	96%
Acétate de décyle 9a	3%
Acétate de décyle-2 9c	traces
Décanone-2 11b et décanal 11a	traces

La majeure partie de l'ester 9a provient donc de l'addition, à l'octène-1, des radicaux IIIb.

C - Réactivités relatives des hydrogènes en 2 et 4

a) PDTB

Les pourcentages d'acétate de décyle et de dérivés carbonylés dus à chaque mécanisme étant déterminés comme dans le cas du formiate de décyle, nous pouvons établir un bilan quantitatif concernant les attaques en 2 et 4 lors de l'addition au PDTB:

Attaque en 2 : 25 (9a) + 4 (9b) + 18 (4o) + 3 (4p) + 3 (11a et 11b) = 53%
Attaque en 4 : 5 (9c) + 1 (11a et 11b) + 28 (4q) + 3 (4r) + 10 (9a)= 47%

On peut dire, avec les mêmes réserves que pour le dioxolanne-1,3, que l'hydrogène en 2 est environ 4,5 fois plus réactif que celui en 4.

b) PB

En ce qui concerne l'amorçage par le PB, nous pouvons aussi faire un bilan quantitatif des attaques en 2 et 4 :

Attaque en 2 : 12 (9a) + 39 (4o) + 4 (4p) = 55 %
Attaque en 4 : 39 (4q) + 4 (4r) + 1 (11a + 11b) = 44 %

Il semble donc que l'hydrogène en position 2 soit environ 5 fois plus réactif qu'un hydrogène en 4.

II - ADDITIONS AU β-PINENE

A - Peroxyde de di-t-butyle

Le substrat récupéré après réaction contient 12% d'acétate d'éthyle, dont la présence s'explique par un mécanisme de scission en β (figure 2*, $R=CH_3$).

La fraction d'addition, obtenue avec un rendement de 25%, est un mélange de dioxolannes (D), d'esters (E) et de carbonylés (C) ; elle a été soumise aux divers traitements résumés dans le tableau IV.

Les mécanismes de formation des divers produits sont les mêmes que ceux proposés pour l'addition du méthyl-2 dioxolanne-1,3 à l'octène-1 (R = pM7 au lieu de octyl).
Ici aussi, les dioxolannes 4s et 4t soumis à l'action du PDTB (0,1 molaire) pendant 4 heures à 160° ne donnent que des traces de produits d'ouverture.

B - Peroxyde de benzoyle

Comme avec l'octène-1, le substrat récupéré après réaction ne contient pas d'acétate d'éthyle. La fraction d'addition, obtenue avec un rendement de 3%, a la composition décrite dans le tableau IV.

---

* Voir page 68

De même, les dioxolannes 4s et 4t soumis à l'action du PB (0,1 molaire) pendant 9 heures à 90°, sont récupérés inchangés.

C - Réactivités relatives des hydrogènes en 2 et 4

a) PDTB

Etablissons un bilan des attaques en 2 et 4, au niveau des adduits 1/1.

Attaque en 2 : 38 (9d) + 19 (4a) = 57%
Attaque en 4 : 2 (11e + 11f) + 40 (4t) = 42%

ce qui conduit à un rapport de réactivité par atome d'hydrogène

$r_{H_2}/r_{H_4} = 5,4$

Les réserves formulées sur ce résultat sont les mêmes que pour le dioxolanne-1,3.

b) PB

Attaque en 2 : 7 (9d) + 38 (4s) = 45%
Attaque en 4 : 54 (4t) + 1 (11e + 11f) = 55%

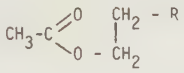
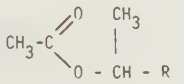
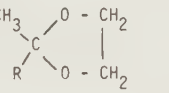
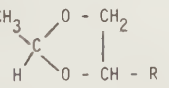
Il semble donc que, dans ces conditions, un hydrogène en position 2 est 3,3 fois plus réactif qu'un hydrogène en 4 ; comme précédemment, ce résultat n'est qu'approximatif par suite de l'imprécision des dosages.

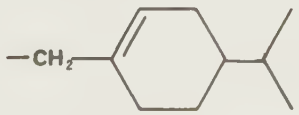
III - DISCUSSION

1 - Réactivités relatives des hydrogènes en 2 et 4 du méthyl-2 dioxolanne-1,3

Les rapports des réactivités relatives des hydrogènes en 2 et 4 déterminés dans les deux paragraphes précédents sont les suivants :

Tableau IV

Composition de la fraction d'addition			Mélange traité	Transformations	Produits de transformation pour identification
%		Constituants			
PDTB	PB				
			C+D+E		
38	7	 9d		SAPONIFICATION BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate de pM7-2 éthyle 10d
Traces		 9e — E			Benzoate de pM7-1 éthyle 10e
			C+D		
2	1	R - CH_2 - CHO 11e R - C(=O) - CH_3 11f — C		REDUCTION BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate de pM7-2 éthyle 10d Benzoate de pM7-1 éthyle 10e
			D		
19	38	 4s		HYDROLYSE A L'ACIDE TARTRIQUE AQUEUX	Méthyl pM7 cétone 11f
13 cis 27 trans	21 cis 33 trans	 4t — D	4t		La présence de 4t est confirmée par RMN.

R = 

Oléfines	PDTB (160°)	PB (90°)
β-pinène	5,4	3,3
octène-1	4,5	5

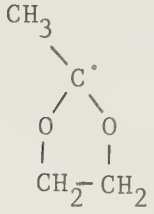
Les résultats obtenus avec le β-pinène ne satisfont pas à l'évolution classique de la sélectivité avec la température.

Si nous comparons les rapports de réactivité déterminés pour un même initiateur avec les deux oléfines, nous voyons qu'ils diffèrent fortement.

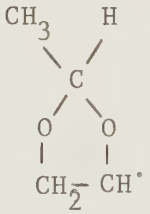
Comme nous allons le voir, ces différences peuvent être expliquées par l'effet stérique apporté par la présence du cycle en C_4 au voisinage de la double liaison dans la molécule de β-pinène.

L'obtention d'un rapport plus élevé avec le β-pinène qu'avec l'octène-1, à 160°, est attribuable à la formation d'une plus grande quantité d'adduit résultant de la fixation du radical IIIa sur l'oléfine. En effet, dans les fractions d'addition, les proportions des produits provenant uniquement de ce mécanisme sont respectivement de 29% et 38% pour l'octène-1 et le β-pinène.

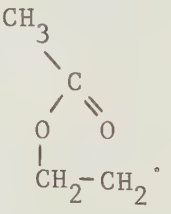
Lors des additions radicalaires du méthyl-2 dioxolanne-1,2 amorcées par le PDTB nous avons essentiellement en compétition trois radicaux susceptibles de s'additionner sur les doubles liaisons :



Ib



IIb



IIIb

Par suite de l'effet stérique du cycle en C_4, on peut penser que le radical IIIb s'additionnera plus facilement sur la double liaison de la molécule de β-pinène que IIb, lui-même plus facilement que Ib. En ce qui concerne l'octène-1, il ne semble guère probable qu'il intervienne une gêne stérique importante lors de l'addition d'un de ces radicaux à la double liaison terminale.

En conséquence, au niveau des pourcentages des adduits en 2, par suite de l'effet stérique, on note qu'il se forme :

a) plus d'adduit provenant du radical IIIb
b) moins d'adduit venant de Ib

quand on passe de l'octène-I au β-pinène.

Quand on fait le bilan global de ces deux réactions, on voit que a) l'emporte sur b) . De ce fait, les adduits correspondant à l'attaque initiale sur le carbone 2 sont en plus grande proportion dans le cas du β-pinène que de l'octène-1, ce qui explique l'obtention d'un rapport de réactivité plus élevé dans le cas du β-pinène.

Dans le cas du PB, les résultats obtenus sont essentiellement imputables à la différence des rapports alkyl-2 dioxolannes-1,3/alkyl-4 dioxolanne-1,3 dans les fractions d'addition. Ceci peut être expliqué par un effet stérique au niveau de la double liaison juxtacyclique. Le cycle en C_4 au voisinage de la double liaison dans la molécule de β-pinène gêne l'approche des radicaux Ib et IIb ; de plus, par suite de la présence d'un groupe méthyle sur le carbone 2, l'addition du radical Ib sur la double liaison s'effectuera plus difficilement que celle de IIb.

En conséquence, il semble donc que le rapport de réactivité des hydrogènes en 2 et 4 le plus proche de la réalité soit celui déterminé dans le cas de l'addition du méthyl-2 dioxolanne-1,3 à l'octène-1 amorcée par le PB, à savoir : $r_{H_2}/r_{H_4} = 5$

2 - Isomérisation des dioxolannes

Que l'on opère avec l'octène-1 ou le β-pinène à 160°, la proportion d'acétate d'éthyle est la même (environ 12%) dans le substrat récupéré. Lorsqu'on opère à 90°, on note l'absence d'ester d'éthyle isomère du méthyl-2 dioxolanne-1,3.

En ce qui concerne l'action des radicaux sur les dioxolannes adduits, nous retrouvons les mêmes résultats qu'avec les alkyl dioxolannes obtenus par addition du dioxolanne-1,3 à ces deux oléfines :

- isomérisation importante des méthyl-2 octyl-2 et -4 dioxolannes-1,3 faible à 90°.
- grande stabilité des méthyl-2 pM7-2 et -4 dioxolannes-1,3.

L'étude de l'addition radicalaire du méthyl-2 dioxolanne-1,3 à l'octène-1, amorcée par le PDTB, nous a permis de confirmer le mécanisme de formation des esters 7e, 7f et 8c obtenus dans la fraction d'addition du dioxolanne-1,3 à l'octène-1. En effet, ils pouvaient se former :

- par addition à l'oléfine du formiate d'éthyle
- par isomérisation radicalaire des dioxolannes 4i, 4j, 4k .

La présence d'acétate de décyle-2 8c et l'absence de décanoate d'éthyle 7c dans la fraction d'addition du dioxolanne 4g confirment la deuxième origine aux dépens de la première puisque lors de l'addition de l'acétate d'éthyle à l'octène-1, dans les mêmes conditions,on obtient autant des deux adduits 7c et 8c.

CHAPITRE III

ADDITIONS RADICALAIRES DU DIMETHYL-2,2 DIOXOLANNE-1,3 A L'OCTENE-1 ET AU β-PINENE

I - ADDITIONS A L'OCTENE-1

A - Peroxyde de di-t-butyle

Comme ce dioxolanne est stable dans les conditions de la réaction et beaucoup moins réactif que les précédents, nous avons été amené à chauffer le mélange réactionnel pendant 8 heures pour obtenir le rendement optimum (25%).

La fraction d'addition, constituée par un mélange de dioxolannes (D) et de composés carbonylés (C), est soumise aux transformations indiquées tableau V.

Les dioxolannes 4a et 4b sont formés par addition du radical IIc sur l'octène-1.

Au niveau de la formation des dérivés carbonylés 11a et 11b, il existe toujours une ambiguité. Ils peuvent provenir de l'addition à l'octène-1 des radicaux IV et V formés à partir de 4h (fig. 3* $R = R' = CH_3$ $R'' = H$) ou de l'ouverture du dioxolanne 4a (fig. 3* $R = R' = CH_3$ $R'' = C_8H_{17}$). Par action du PDTB (1/10 molaire) sur le dioxolanne 4a (8 heures, 160°), on obtient :

---

* Voir p. 52

Diméthyl-2,2 octyl-4 dioxolanne-1,3	4a	94 %
Décanone-2	11b	5 %
Décanal	11a	1 %

On peut remarquer que l'ouverture des cycles et le rendement sont beaucoup plus faibles que pour les dioxolannes précédents.

B - Peroxyde de benzoyle

La fraction d'addition (Rdt = 3%) possède la composition indiquée tableau V.

Les réactifs en excès sont récupérés inchangés et le résidu obtenu après distillation de la fraction d'addition est quasi inexistant.

Nous avons tenté d'isomériser le dioxolanne 4a par action du PB ; on récupère le dioxolanne inchangé.

II - ADDITIONS AU β-PINENE

A - PDTB

Le tableau VI résume les divers traitements subis par l'adduit brut, obtenu avec un rendement de 12 % (par rapport au β-pinène).

Le dioxolanne 4t, après traitement par le PDTB (1/10 molaire), est récupéré inchangé.

Les mécanismes expliquant la formation des divers produits obtenus sont les mêmes que ceux indiqués pour les adduits de l'octène-1.

B - PB

La fraction d'addition, obtenue avec un rendement d'environ 1%, a la composition décrite tableau VI.

Tableau V

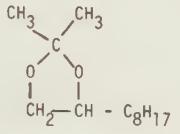
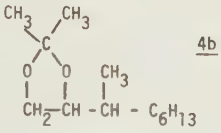
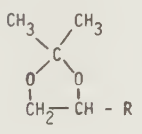
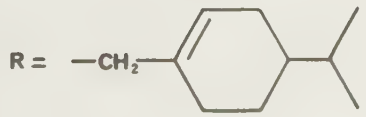
Composition de la fraction d'addition			Mélange traité	Transformations	Produits de transformation pour identification
%					
PDTB	PB	Constituants			
			C+D		
6	2	$C_8H_{17}-CH_2-C(=O)H$ 11a $C_8H_{17}-C(=O)-CH_3$ 11b C		REDUCTION BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate de n-décyle 10a Benzoate de décyle-2 10c
			D		
86	90	 4a		HYDROLYSE ACIDE TARTRIQUE AQUEUX	Décanediol-1,2 1a (diacétate 2a).
8	8	 4b D			Méthyl-3 nonanediol-1,2 1b (diacétate 2b)

Tableau VI

Composition de la fraction d'addition			Mélange traité	Transformations	Produits de transformation pour identification
%					
PDTB	PB	Constituants			
			C+D		
7	2	$R-CH_2-CHO$ 11e $R-C(=O)-CH_3$ 11f C		REDUCTION BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate de pM7-2 éthyle 10d Benzoate de pM7-1 éthyle 10e
			D		
93	98	 4u D		HYDROLYSE ACIDE TARTRIQUE AQUEUX	pM7 éthanediol-1,2 1ℓ (diacétate 2ℓ)



CHAPITRE IV

ADDITIONS RADICALAIRES
DU DIOXANNE-1,3 A L'OCTENE-1

A - PEROXYDE DE DI-t-BUTYLE

Le dioxanne récupéré après réaction est exempt de formiate de propyle (contrôle CPV et RMN).

Le tableau VII résume les divers traitements subis par la fraction d'addition obtenue avec un rendement de 17 %.

Les *dioxannes* 5e, 5f, 5g et 5h sont les adduits normalement attendus (addition Kharasch et anti-Kharasch des radicaux dioxanne-1,3 yles-2 et yles-4 à l'octène-1).

L'alcool 12f provient de la décomposition thermique du formiate 8f.

L'ester 7h est formé par ouverture du dioxanne 5e selon le mécanisme décrit fig. 5* (R = C_8H_{17}). En effet, par action du PDTB, sur l'octyl-2 dioxanne-1,3 (solution 1/10 molaire) 4 heures à 160° on obtient :

octyl-2 dioxanne-1,3	5e	86 %
nonanoate de propyle	7h	14 %

Les formiates 8f et 8g ont deux provenances possibles :

---

* Voir p. 80

- addition à l'octène-1 du radical $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-CH_2^{\cdot}$ formé par ouverture du radical dioxanne-1,3 yle-2 (fig. 5, R=H).

- isomérisation des dioxannes 5g et 5h (fig. 6*, R = C_8H_{17} ou $C_6H_{13}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}$)

En effet, une solution de PDTB dans l'octyl-4 dioxanne-1,3 (1/10 molaire) portée 4 heures à 160° donne :

octyl-4 dioxanne-1,3	5g	90 %
formiate d'undécyle	8f + undécanol-1 12f	8 %
formiate d'undécyle-3	8h + undécanol-3 12j	2 %

Comme on n'observe pas la présence de l'ester 8h dans la fraction d'addition la formation de 8f et 8g semble uniquement attribuable au premier mécanisme.

Quant à *l'octyl-5 dioxanne-1,3* il provient de l'addition à l'octène-1 du radical dioxanne-1,3 yle-5, formé par attaque en β des oxygènes.

B - PEROXYDE DE BENZOYLE

La composition de la fraction d'addition, obtenue avec un rendement de 4 %, est décrite tableau VII. La présence des divers produits s'explique par les mécanismes décrits précédemment.

On observe une quantité importante de phényl octane obtenue par addition du radical phényle (décarboxylation des radicaux benzoyloxy) à l'octène-1.

Les dioxannes 5e et 5g traités par le PB (1/10 molaire) à 90° pendant 9 heures sont récupérés inchangés.

---

* Voir p. 80

Tableau VII

Composition de la fraction d'addition (%) PDTB	PB+	Constituants			Mélange traité	Transformations	Produits de transformation pour identification
					D+E+A		
Traces	1	$C_{10}H_{21}-CH_2OH$	12f	A		BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate d'undécyle 10g
					D+E		
1		$C_8H_{17}-C(=O)-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$	7h	E	Fraction acide	SAPONIFICATION	Acide nonanoïque (ester d'éthyle 7c)
18	5	$H-C(=O)-O-(CH_2)_3-C_8H_{17}$	8f	E	Fraction neutre	BENZOYLATION DISTILLATION	Benzoate d'undécyle 10g
2		$H-C(=O)-O-(CH_2)_3-CH(CH_3)-C_6H_{13}$	8g	E			Benzoate de méthyl-4 décyle 10h
					D		
12	33	$C_8H_{17}-CH(O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2)$	5e	D		HYDROLYSE HCl	Nonanal 11c
1	3	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH(O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2)$	5f	D			Méthyl-2 octanal 11d
58	53	$C_8H_{17}-CH(CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2)$	5g	D			Undécanediol-1,3 1c (diacétate 2c)
5	4	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH(CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2)$	5h	D			Méthyl-4 décanediol-1,3 1d (diacétate 2d)
2	1	$C_8H_{17}-CH(CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2)$	5i	D			Octyl-2 propanediol-1,3 1e (diacétate 2e)

+ La fraction d'addition contient environ 30% de phényloctane.

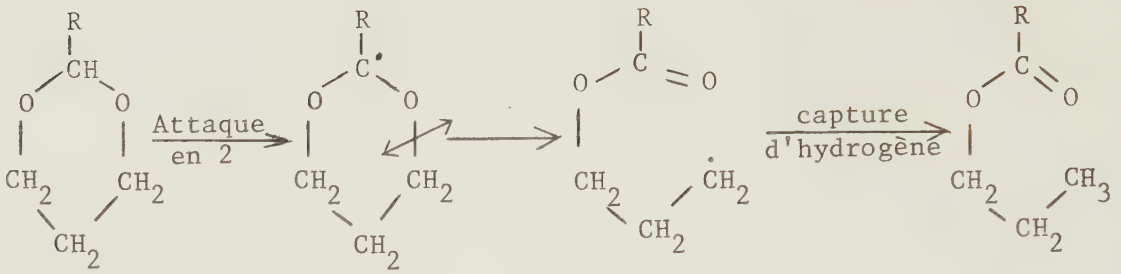


Figure 5

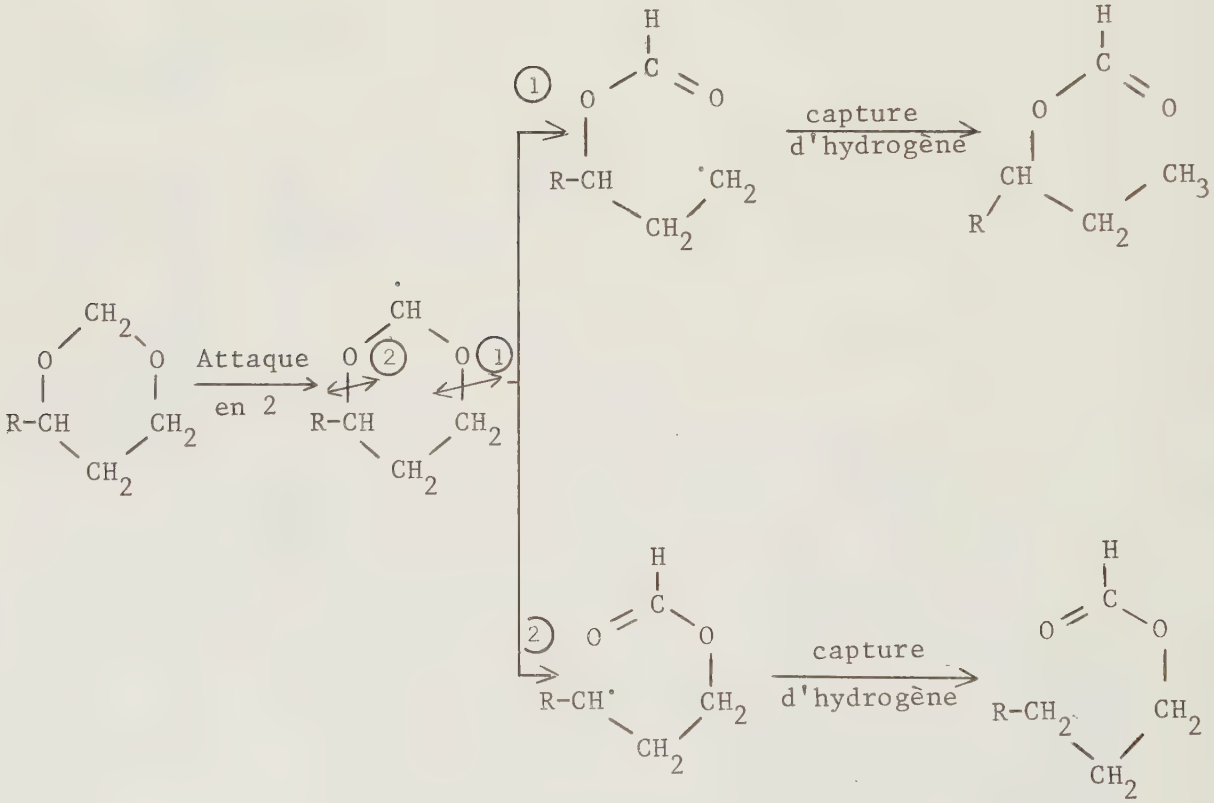


Figure 6

C - DISCUSSION

Comme dans le cas des dioxolannes nous allons essayer de déterminer les labilités relatives des hydrogènes en 2 et 4.

1) PDTB

Attaque en 2 : 1 (7h) + 18 (8f) + 2 (8g) + 12 (5e) + 1 (5f) = 34 %
Attaque en 4 : 58 (5g) + 5 (5h) = 63 %

Il semble donc qu'un hydrogène en 2 ait une réactivité équivalente à celle d'un hydrogène en 4.

La validité de ces calculs est cependant limitée par les incertitudes absolues dues à la méthode de dosage (voir dioxolanne-1,3).

2) PB

Attaque en 2 : 1 (12f) + 5 (8f) + 33 (5e) + 3 (5f) = 42 %
Attaque en 4 : 53 (5g) + 4 (5h) = 57 %

Dans ces conditions, il semble donc qu'un hydrogène en position 2 soit environ 1,5 fois plus réactif qu'un hydrogène en 4. Comme précédemment ce nombre ne peut être considéré que comme un ordre de grandeur.

Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus avec le dioxolanne-1,3 nous voyons qu'ils diffèrent par de nombreux points :

- absence d'ester isomère du dioxanne-1,3 (provenant de la décyclisation des radicaux formés sur le carbone 2) dans le substrat récupéré ;
- faible isomérisation des dioxannes d'addition ;
- labilité quasi équivalente des hydrogènes en 2 et 4 du dioxanne-1,3 ;
- proportions d'esters dans la fraction d'addition beaucoup plus faible.

CONCLUSIONS DE LA IIème PARTIE

La décyclisation des dioxolannes se révèle essentiellement d'origine thermique ; au niveau des adduits, il existe deux types de produits d'ouverture provenant de deux sources :

- l'addition à l'oléfine des radicaux obtenus par ouverture des radicaux dioxolanne-1,3 yles-2 et -4.

- l'isomérisation radicalaire des dioxolannes d'addition (très faible dans le cas du β-pinène).

Lors de l'étude comparative des additions radicalaires des dioxolanne-1,3 et dioxanne-1,3, nous avons mis en évidence une plus grande stabilité des radicaux dioxanne-1,3 yles-2 à 160° ; en effet, alors que ces derniers ne subissent qu'une très faible ouverture, les radicaux dioxolanne-1,3 yles-2 subissent une scission en β importante, conduisant, après capture d'hydrogène à l'ester d'éthyle isomère.

De même, l'isomérisation par les radicaux t-BuO· des dioxannes d'addition est beaucoup plus faible que celles des dioxolannes homologues.

La synthèse de diols-1,2, par addition radicalaire du dioxolanne-1,3 ou d'alkyl-2 dioxolannes-1,3 à une oléfine ne semble pas être une méthode intéressante, par suite de l'ouverture des radicaux obtenus à partir des dioxolannes, à 160° ; à 90°, bien que l'ouverture des radicaux hétérocycliques soit beaucoup plus faible, le rendement peu élevé enlève tout intérêt synthétique à l'application de cette réaction. Par contre, l'alkylation radicalaire du diméthyl-2,2 dioxolanne-1,3 par une oléfine permet d'obtenir le diméthyl-2,2 alkyl-4 dioxolanne-1,3 conduisant, après hydrolyse, au diol-1,2 correspondant.

BIBLIOGRAPHIE

(1) 1ère partie

(2) H. DIERY, S. RITTNER et G. SCHNEIDER, Tenside, 1969, 316.

(3) E.G. HOWARD et R.V. LINDSAY, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 158.

(4) W. NAGATA, Tetrahedron, 1961, 13, 287.

(5) A. SKRABAL et M. ZLATENA, Z. Phys. Chem., 1926, 119, 305.

(6) H.J.S. LOEWENTHAL, Tetrahedron, 1959, 6, 269.

(7) C.L. ALDRIDGE, J.B. ZACHRY et E.A. HUNTER, J. amer. chem. Soc., 1962, 27, 47.

(8) L.P. KUHN et C. WELLMANN, J. org. Chem., 1957, 22, 774.

(9) P. MARCHE et D. LEFORT, C.R. Acad. Sci., 1969, 269, 717.

(10) A. NAGASAKA, S. NUKINA et P. ODA, J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1955, 58, 46.

(11) E.N. MARWELL et M.C. JONCICH, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 973.

(12) A. RIECHE, E. SCHMITZ et E. BEYER, Chem. Ber., 1958, 91, 1935.

(13) A. RIECHE, E. SCHMITZ, W. SCHADE et E. BEYER, Ibid., 1961, 94, 2926.

(14) E.S. HUYSER et Z. GARCIA, J. org. Chem., 1964, 29, 286.

(15) D. ELAD et R.D. YOUSSEFYEH, Tetrahedron Letters, 1963, 2189.

(16) D. ELAD et I. ROSENTHAL, Chem. Commun., 1966, (19), 684.

(17) D. ELAD et I. ROSENTHAL, J. org. Chem., 1968, 33, 805.

(18) H. BAGANZ et L. DOMASCHKE, Chem. Ber., 1958, 91, 653.

(19) L.A. CORT et R.G. PEARSON, J. chem. Soc., 1960, 1682.

(20) J. GELAS et S. MICHAUD, C.R. Acad. Sci., 1970, 270, 1614.

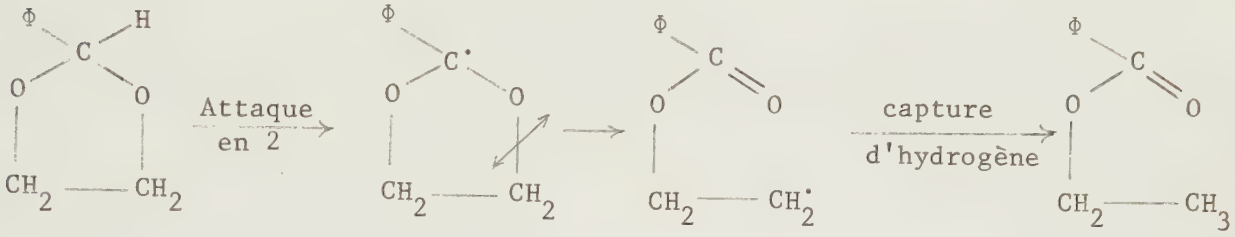
(21) C. FILLIATRE, G. BRIGAND et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1971, 170.

(22) G.I. NIKISHIN, M.G. VINOGRADOV et R.V. KERESELIDZE, Zh. org. Khim., 1966, 2, 1918.

TROISIEME PARTIE

CORRELATION STRUCTURE REACTIVITE
DANS L'ISOMERISATION RADICALAIRE DES DIOXOLANNES D'ALDEHYDES

La formation de benzoate d'éthyle, lors de l'action des radicaux t-BuO· sur le phényl-2 dioxolanne-1,3 (1)* , s'interprète par le mécanisme suivant :



En effectuant les additions radicalaires du dioxolanne-1,3 à l'octène-1 et β-pinène nous avons été amenés à étudier le comportement radicalaire des dioxolannes substitués en 2. L'octyl-2 dioxolanne-1,3 par action des radicaux t-BuO·, conduisait à un fort pourcentage de nonanoate d'éthyle (54 %). Par contre, dans les mêmes conditions le pM7-2 dioxolanne-1,3 ne donnait qu'une très faible quantité d'ester isomère (2 %).

Une différence importante entre ces deux dioxolannes est la présence d'une double liaison cyclénique dans le dioxolanne 4m. Cette double liaison, très peu réactive en addition radicalaire (2), rend les hydrogènes allyliques particulièrement labiles envers une attaque radicalaire (3)(4).

La présence d'hydrogènes aussi réactifs dans la molécule peut donc être responsable de la non-isomérisation du dioxolanne. En effet, au niveau de l'attaque par les radicaux t-BuO· il y a compétition entre les divers hydrogènes présents dans le milieu. La formation d'un radical "allylique" (voir généralités) provoque une rupture de chaîne responsable du faible taux d'isomérisation du dioxolanne.

---

* Bibliographie p. 104

Dans un premier temps, nous nous sommes proposés d'étudier le comportement d'une série de dioxolannes d'aldéhydes :

- les uns possédant des hydrogènes réactifs autres que ceux de la partie dioxolanne (allyliques ou benzyliques).

- les autres n'en comportant point.

Nous rechercherons ensuite si l'addition au milieu réactionnel de molécules possédant des atomes d'hydrogène mobiles (allyliques ou benzyliques) peut apporter une protection du même ordre à des dioxolannes facilement isomérisables.

CHAPITRE I

ACTION DES RADICAUX t-BuO·
SUR DES DIOXOLANNES D'ALDEHYDES

Les dioxolannes utilisés ont été choisis de façon à voir si la présence d'atomes d'hydrogène particulièrement labiles (allyliques et benzyliques) était une condition suffisante à la non formation d'esters.

En portant 4 heures à 160° une solution décimolaire de PDTB dans le dioxolanne nous obtenons les résultats décrits tableau I.

Ces résultats sont tout à fait en accord avec l'hypothèse avancée :

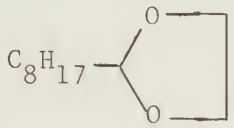
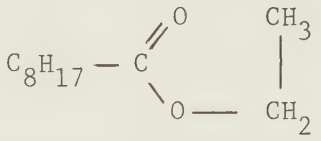
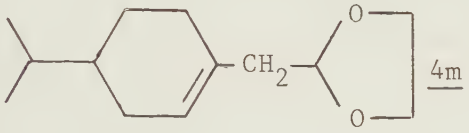
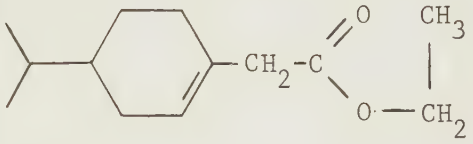
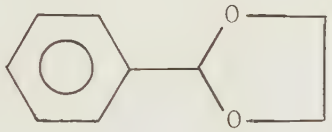
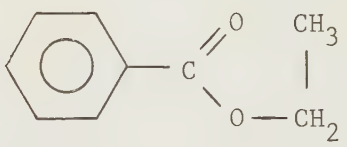
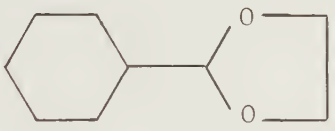
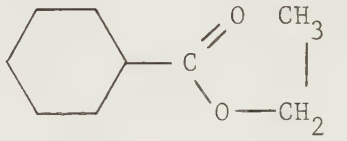
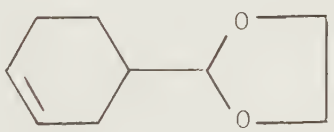
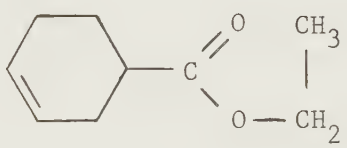
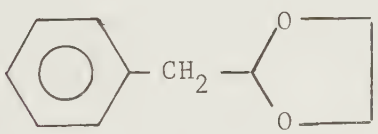
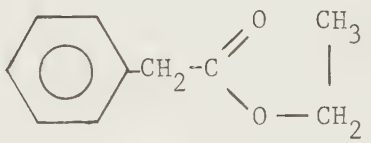
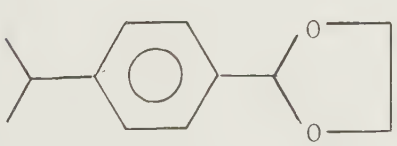
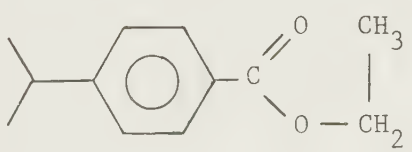
- faible isomérisation (moins de 20 %) des dioxolannes dont le groupe en 2 possède des atomes d'hydrogène intrinsèquement mobiles (4m, 4x, 4y, 4z).
- forte isomérisation (40 à 50 %) dans le cas contraire (4i, 4v, 4w).

Afin de confirmer ces résultats nous avons recréé artificiellement la compétition s'établissant entre les quatre hydrogènes allyliques et l'hydrogène en 2 du dioxolanne 4x. Pour cela nous avons étudié dans les mêmes conditions l'isomérisation du dioxolanne 4x et celle d'un mélange équimoléculaire de cyclohexène et de dioxolanne 4w. La quasi identité des pourcentages d'esters formés dans chaque cas (respectivement 4 % et 3 %) est en accord avec notre hypothèse.

De même, lors de l'action des radicaux t-BuO· sur le dioxolanne 4z et sur un mélange équimoléculaire de cumène et de dioxolanne 4e on obtient des résultats similaires (respectivement 18 % et 19 %).

En résumé, lorsque le groupe porté par le carbone 2 ne comporte pas d'hydrogène très labile l'isomérisation est importante en raison d'une forte attaque sur ce carbone. Par contre, les dioxolannes possédant des hydrogènes réactifs (benzyliques ou allyliques) autres que ceux du dioxolanne ne s'isomérisent que très faiblement : c'est donc vraisemblablement sur ces sites que s'est portée l'attaque radicalaire.

Tableau I

Dioxolanne traité		Ester formé		%
	4i		7e	54
	4m		7g	2
	4v		7i	50
	4w		7j	40
	4x		7k	4
	4y		7ℓ	8
	4z		7m	18

CHAPITRE II

EFFET PROTECTEUR DE MOLECULES A ATOMES D'HYDROGENE MOBILES ENVERS L'ISOMERISATION DE DEUX DIOXOLANNES D'ALDEHYDES

Pour compléter notre étude, nous avons voulu voir si les dioxolannes 4v et 4w fortement isomérisables, pouvaient être protégés de l'attaque radicalaire quand on fait agir les radicaux t-BuO· sur un mélange en proportions variables de ces dioxolannes avec des molécules à atomes d'hydrogène mobiles.

Nous avons dans un premier temps, étudier la variation du taux d'isomérisation en fonction de la quantité de peroxyde afin de déterminer les conditions optimales pour notre étude ultérieure. Nous avons porté sur un graphique la variation du pourcentage d'ester formé en fonction du rapport peroxyde/dioxolanne (fig. 1)*. Nous avons choisi un rapport molaire peroxyde/dioxolanne conduisant à un taux d'isomérisation de 40 % environ. En effet, c'est la valeur optimale pour observer des effets mêmes faibles compte-tenu de la précision des dosages par CPV. Les rapports ainsi déterminés sont les suivants :

- phényl-2 dioxolanne-1,3 : 1/20 molaire
- cyclohexyl-2 dioxolanne-1,3 : 1/10 molaire

---

* Voir p. 54

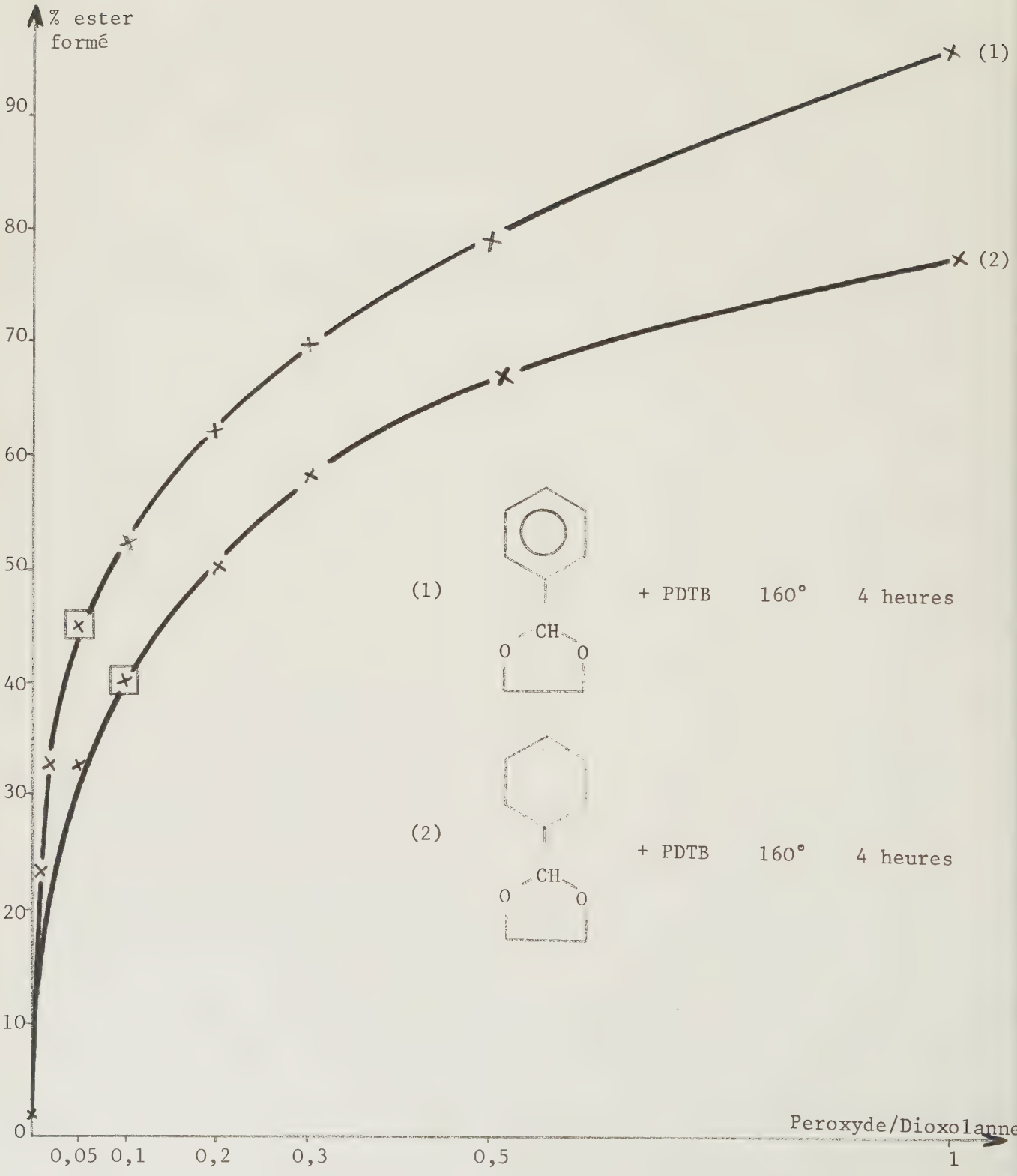

% ester formé
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
(1)
(2)
(1) + PDTB 160° 4 heures
(2) + PDTB 160° 4 heures
CH
O O
Peroxyde/Dioxolanne
0,05 0,1 0,2 0,3 0,5 1

Figure 1

I - ISOMERISATION DES DIOXOLANNES EN PRESENCE D'ALCENES

Nous avons étudié l'isomérisation du dioxolanne 4v et 4w en présence de quantités variables des oléfines suivantes :

- octène-1
- cyclohexène

Dans un premier temps, nous avons représenté la variation du pourcentage d'ester formé en fonction du rapport molaire oléfine/dioxolanne (fig. 2 et 3)*.

Nous voyons que le pourcentage d'ester diminue lorsqu'on augmente la proportion d'oléfine dans le mélange ce qui confirme notre hypothèse.

Afin de pouvoir comparer les réactivités relatives des divers hydrogènes allyliques nous allons représenter la variation du pourcentage d'ester formé en fonction du rapport nombre d'hydrogènes allyliques/nombre d'hydrogènes en 2 du dioxolanne (fig. 4 et 5)*.

Que ce soit avec le cyclohexyl-2 ou le phényl-2 dioxolanne-1,3 l'atome d'hydrogène allylique du cyclohexène apporte une protection supérieure à celle de l'octène-1.

II - ISOMERISATION DE DIOXOLANNES EN PRESENCE D'ALKYL BENZENES

Nous avons étudié l'action des radicaux t-BuO· sur les dioxolannes 4v et 4w en présence de quantités variables des alkyl benzènes suivants :

- cumène
- éthyl benzène
- toluène
- t-butyl benzène

---

* Voir p. 96 à 99

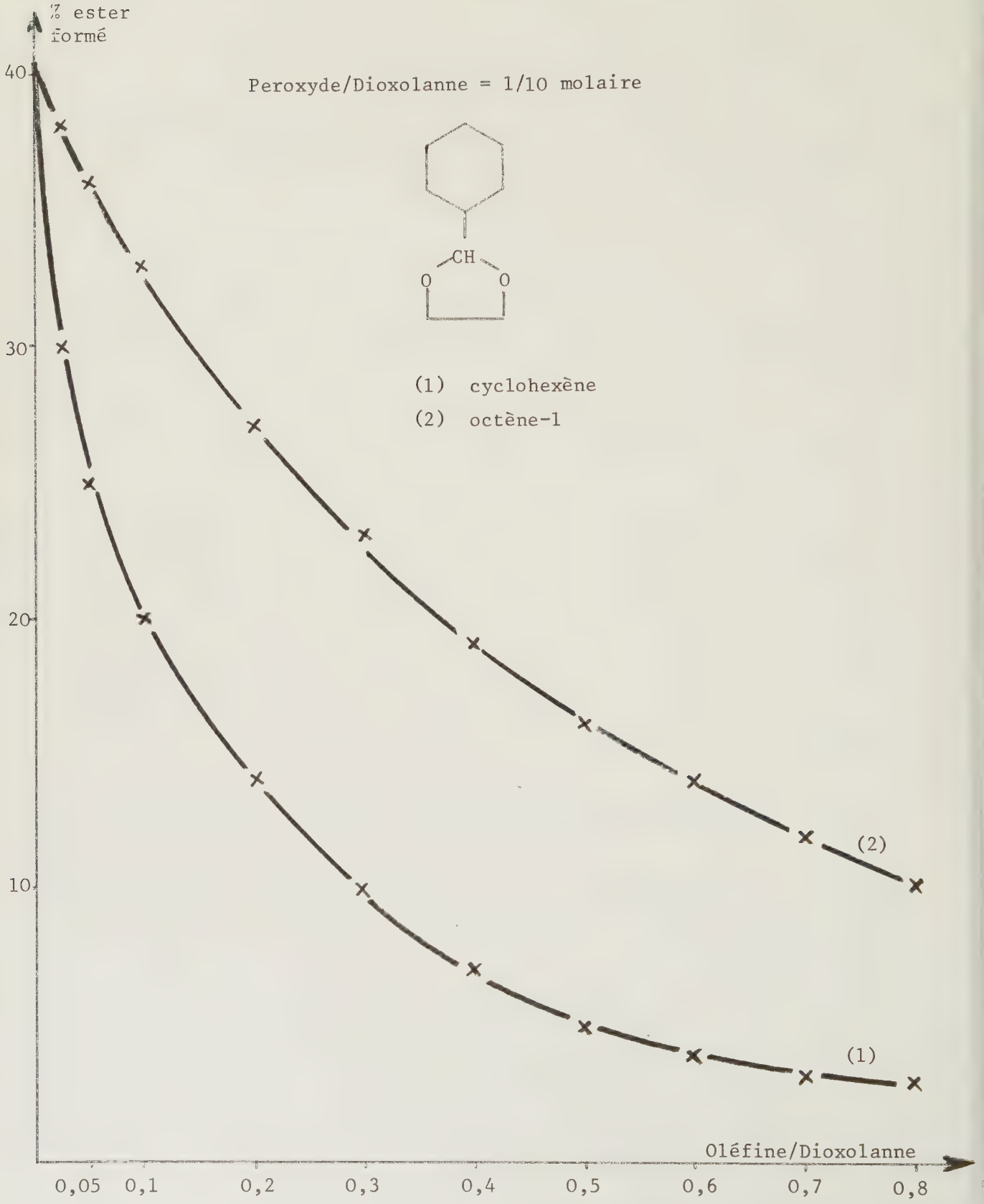

% ester formé
40
30
20
10
Peroxyde/Dioxolanne = 1/10 molaire
CH
O
O
(1) cyclohexène
(2) octène-1
(2)
(1)
Oléfine/Dioxolanne
0,05
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8

Figure 2

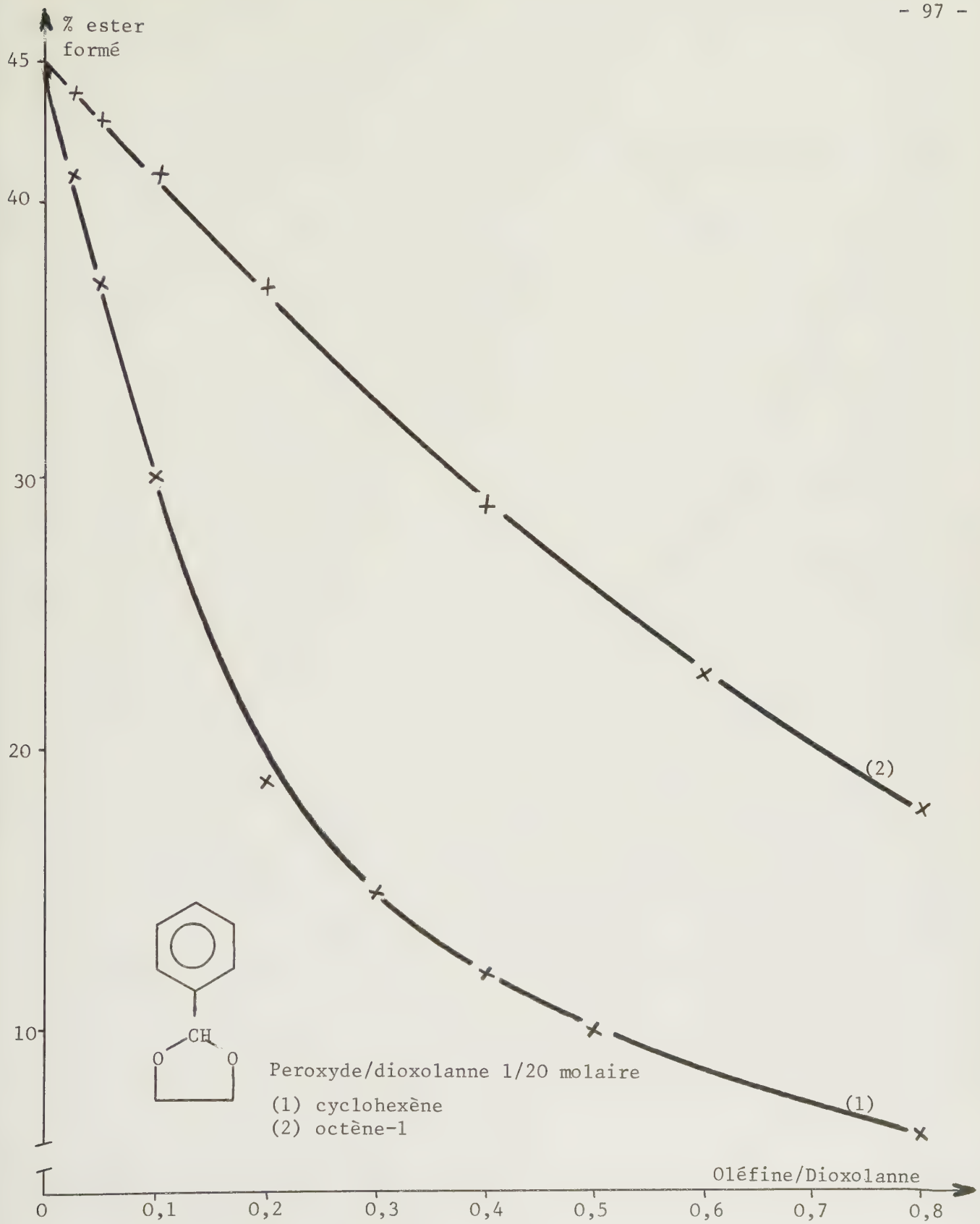

% ester formé
45
40
30
20
10
(2)
(1)
CH
O
O
Peroxyde/dioxolanne 1/20 molaire
(1) cyclohexène
(2) octène-1
Oléfine/Dioxolanne
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8

Figure 3

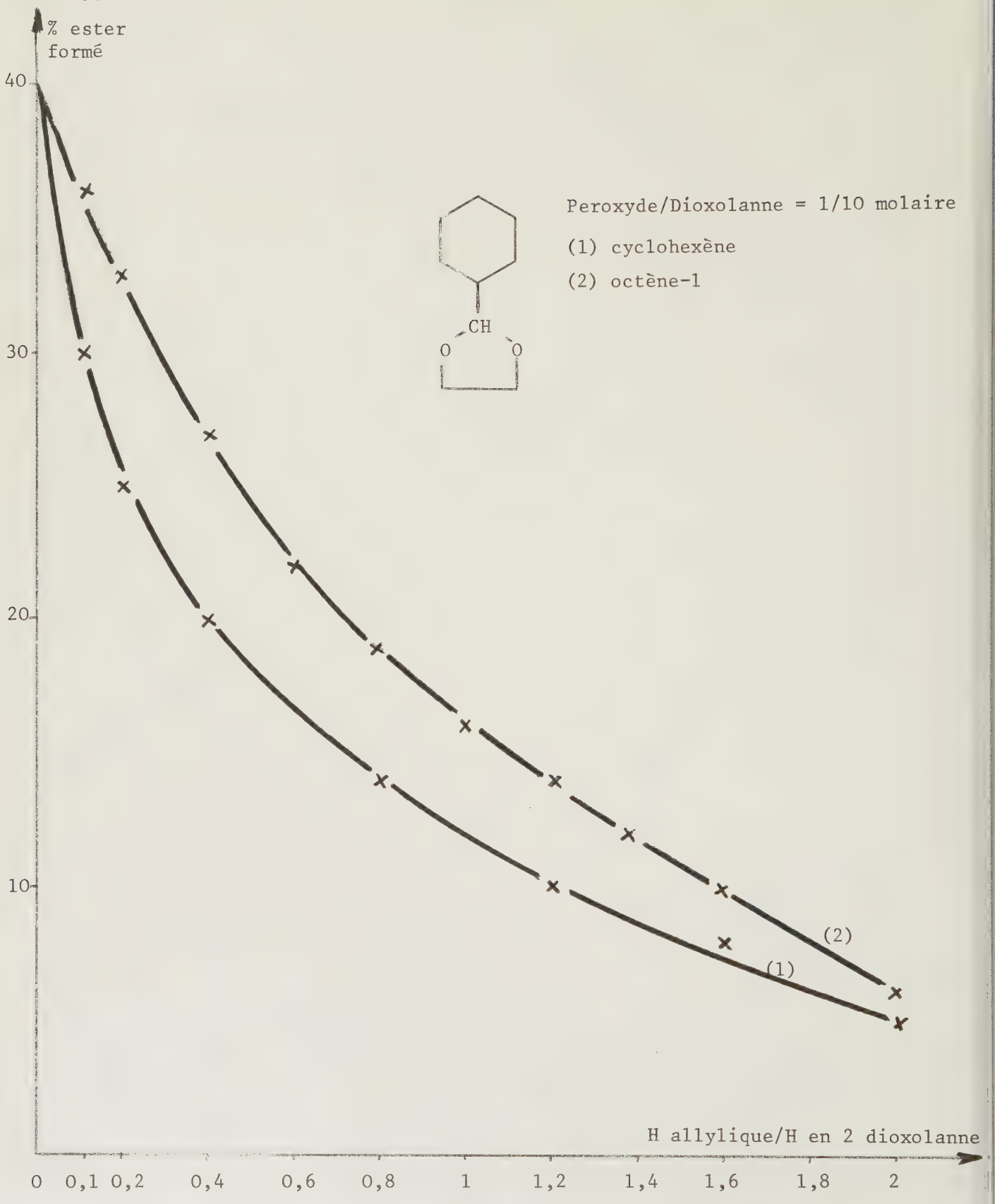

% ester formé
40
30
20
10
Peroxyde/Dioxolanne = 1/10 molaire
(1) cyclohexène
(2) octène-1
CH
O
O
(2)
(1)
H allylique/H en 2 dioxolanne
0
0,1
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2

Figure 4

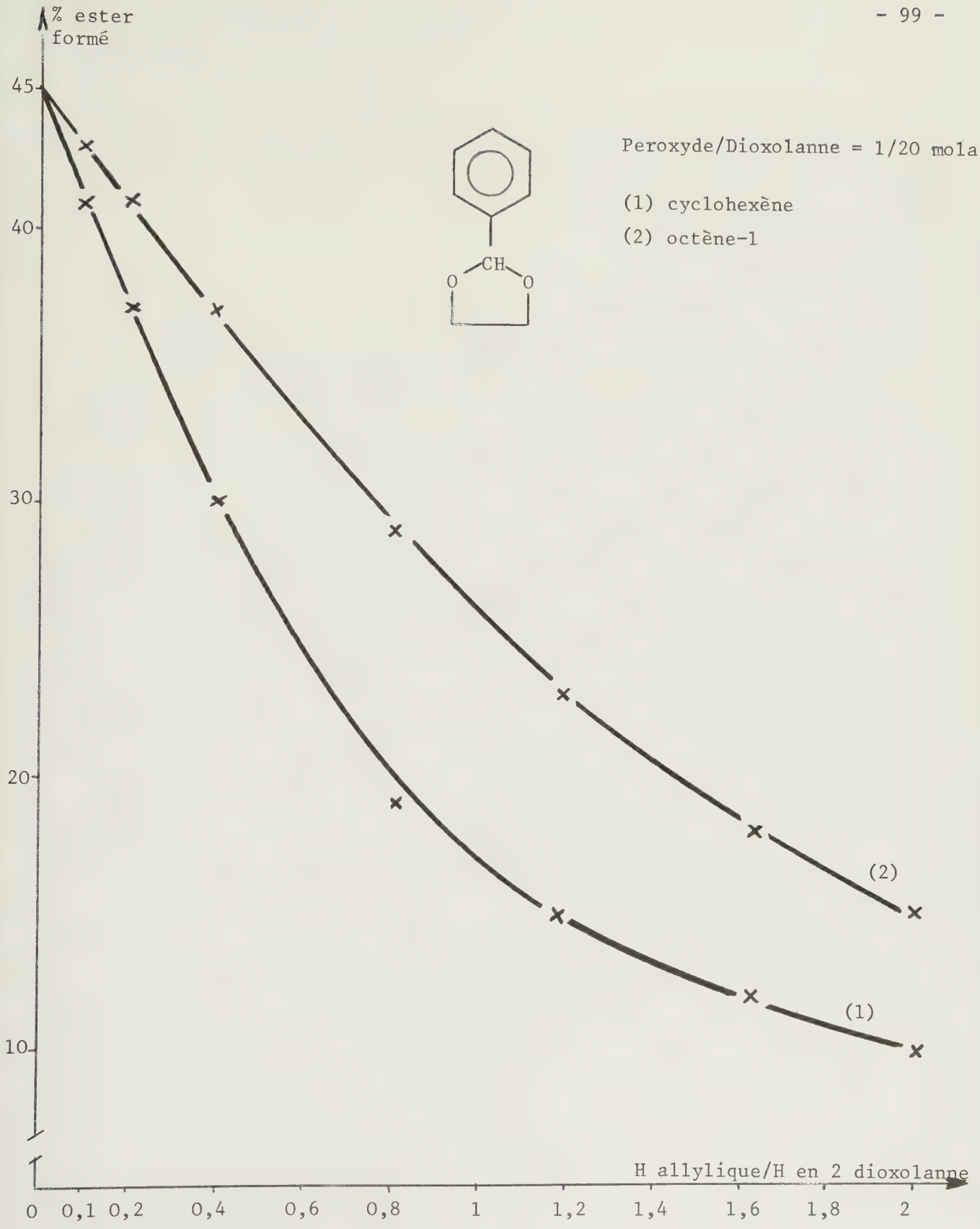

% ester formé
45
40
30
20
10
Peroxyde/Dioxolanne = 1/20 molaire
(1) cyclohexène
(2) octène-1
CH
O
O
(2)
(1)
H allylique/H en 2 dioxolanne
0
0,1
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2

Figure 5

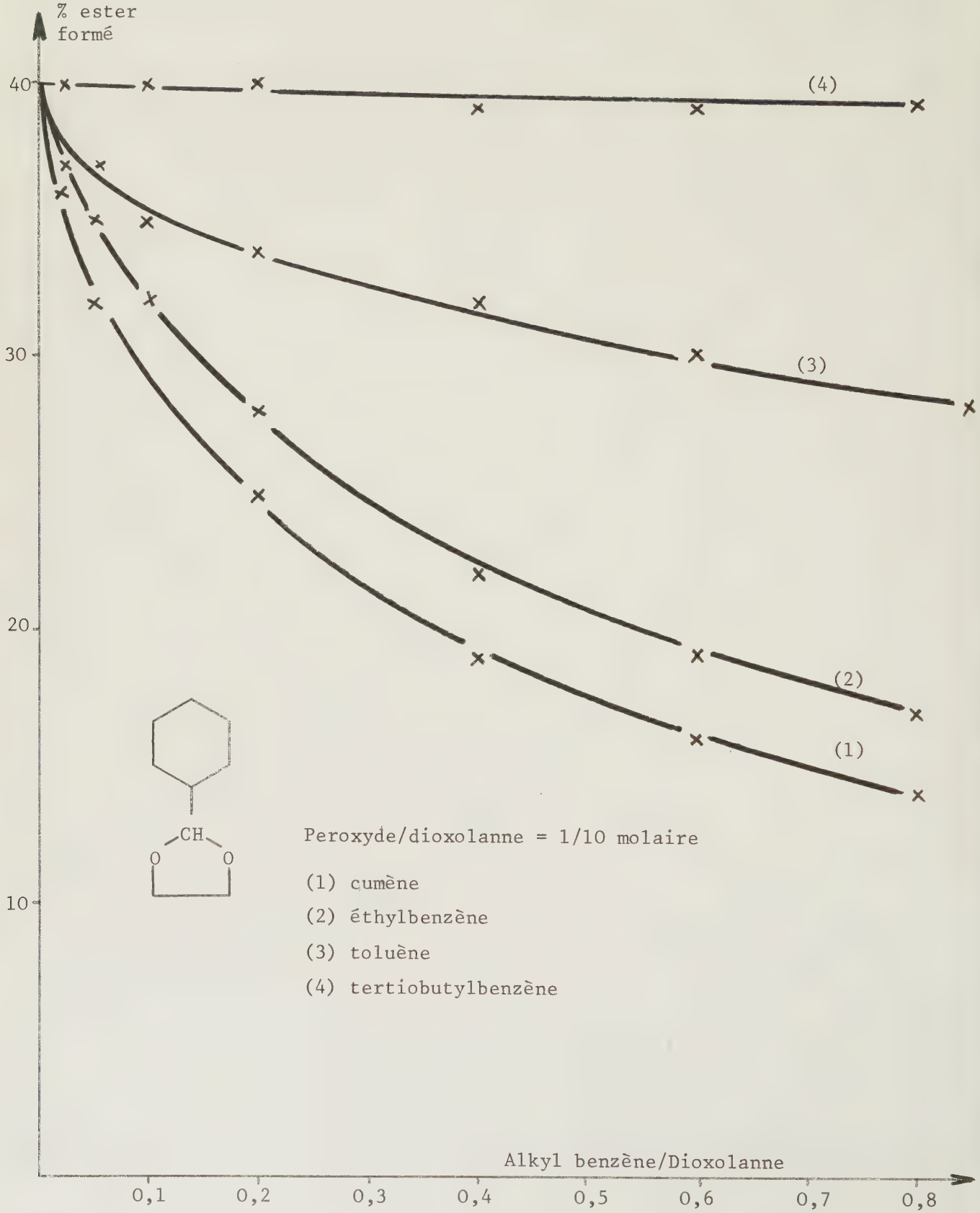

% ester formé
40
30
20
10
(4)
(3)
(2)
(1)
CH
O
O
Peroxyde/dioxolanne = 1/10 molaire
(1) cumène
(2) éthylbenzène
(3) toluène
(4) tertiobutylbenzène
Alkyl benzène/Dioxolanne
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8

Figure 6

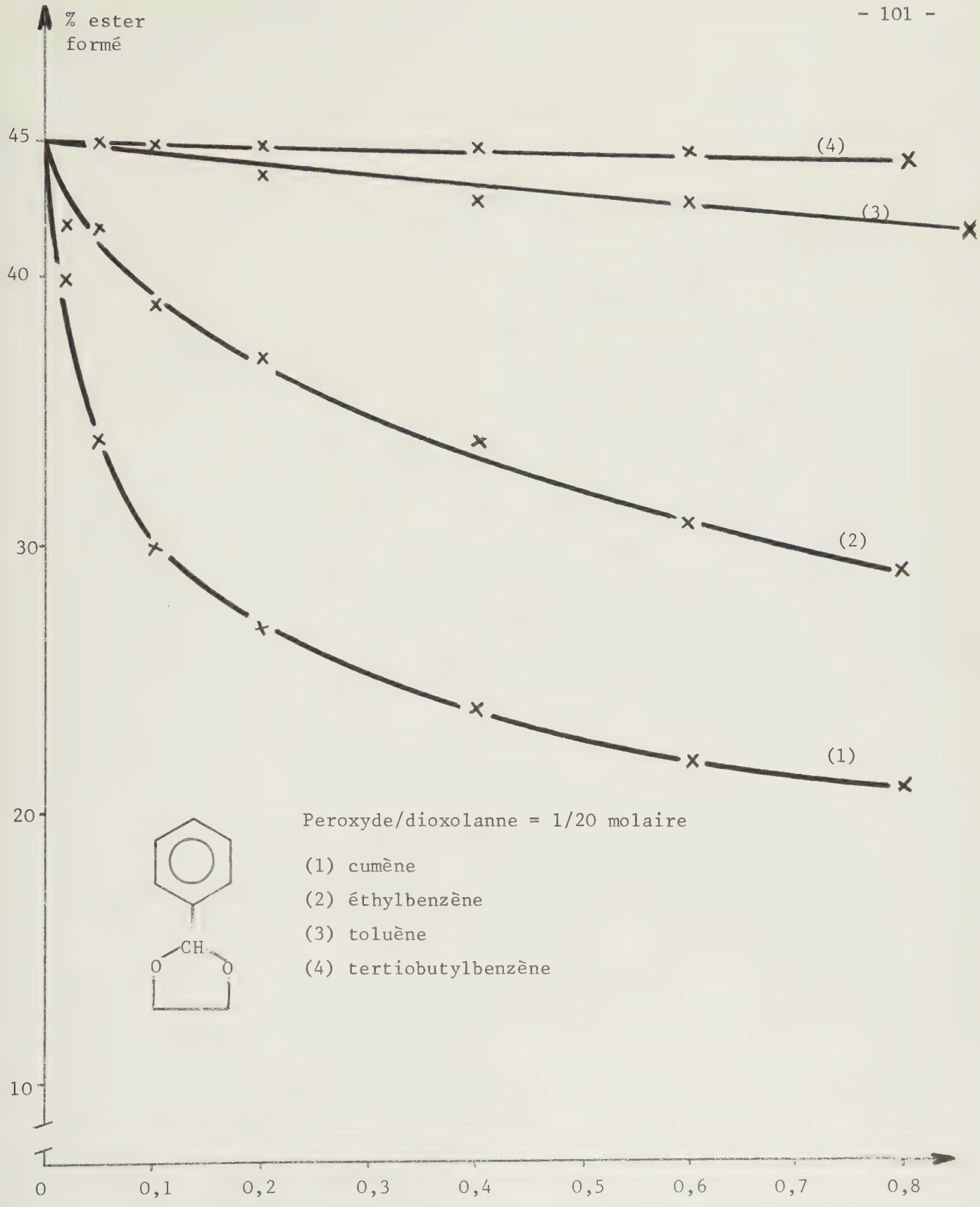

% ester formé
45
40
30
20
10
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
(4)
(3)
(2)
(1)
Peroxyde/dioxolanne = 1/20 molaire
(1) cumène
(2) éthylbenzène
(3) toluène
(4) tertiobutylbenzène
CH
O
O

Figure 7

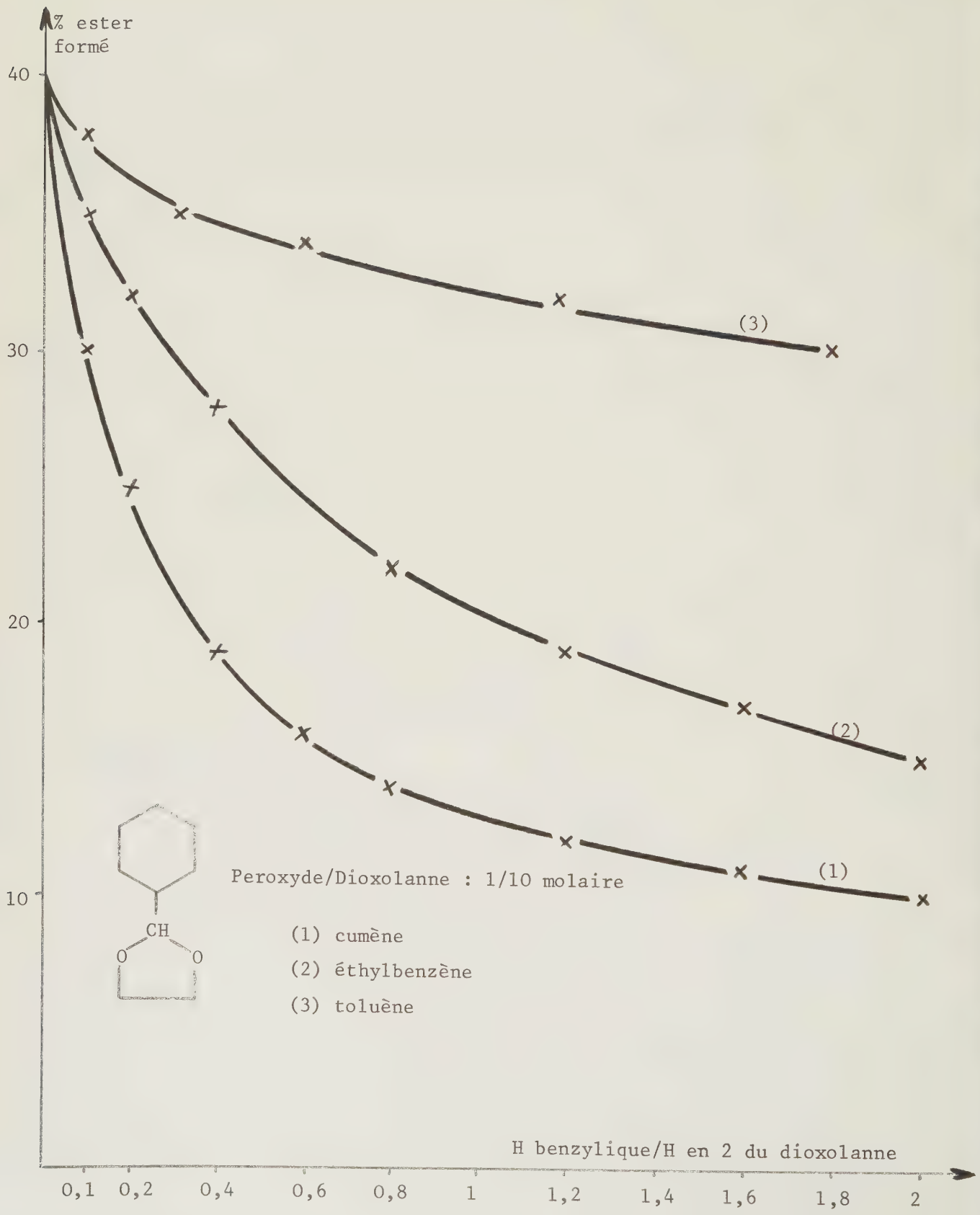

% ester formé
40
30
20
10
(3)
(2)
(1)
Peroxyde/Dioxolanne : 1/10 molaire
(1) cumène
(2) éthylbenzène
(3) toluène
CH
O
O
H benzylique/H en 2 du dioxolanne
0,1
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2

Figure 8

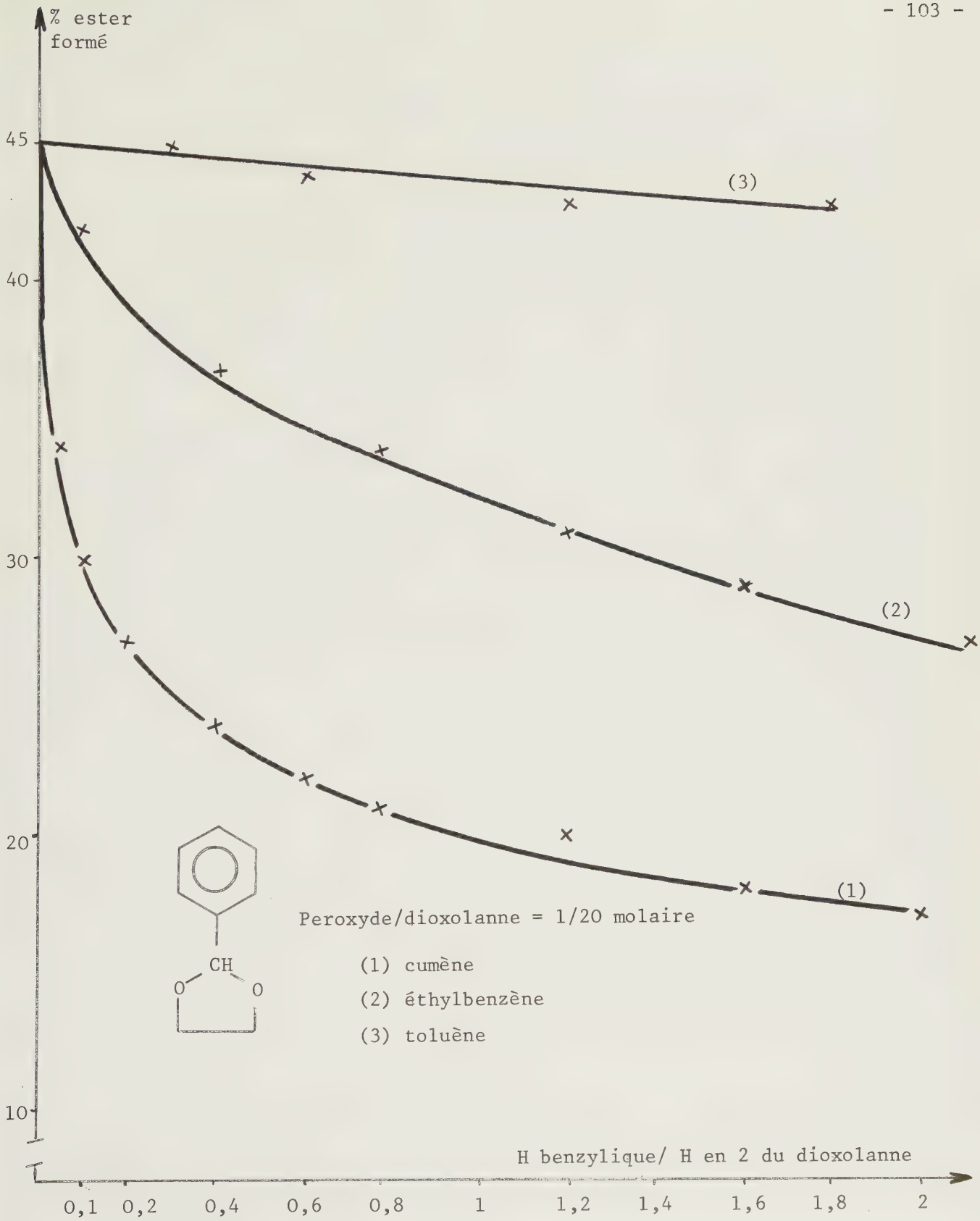

% ester formé
45
40
30
20
10
(3)
(2)
(1)
Peroxyde/dioxolanne = 1/20 molaire
(1) cumène
(2) éthylbenzène
(3) toluène
CH
O
O
H benzylique/ H en 2 du dioxolanne
0,1
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2

Figure 9

Nous avons représenté la variation du pourcentage d'ester formé en fonction du rapport molaire alkyl benzène/dioxolanne (fig. 6 et 7).

On note l'absence d'effet protecteur du t-butyl benzène.

Le toluène protège efficacement uniquement le cyclohexyl-2 dioxolanne-1,3. On peut voir une explication de ce résultat dans la présence d'un hydrogène benzylique tertiaire sur le carbone 2 du phényl-2 dioxolanne-1,3 donc plus labile que ceux du toluène qui sont primaires. Il est toutefois étonnant que l'éthyl benzène protège autant le phényl-2 dioxolanne-1,3 puisque nous avons compétition entre l'arrachement d'un hydrogène tertiaire et d'un hydrogène secondaire.

Afin de pouvoir comparer les réactivités relatives des divers hydrogènes benzyliques nous avons représenté la variation du pourcentage d'ester formé en fonction du rapport nombre d'hydrogènes benzyliques/nombre d'hydrogènes en 2 du dioxolanne (fig. 8 et 9).

Que ce soit avec le cyclohexyl-2 ou le phényl-2 dioxolanne-1,3 nous retrouvons la séquence habituelle dans l'ordre des réactivités décroissantes des hydrogènes benzyliques :

cumène $>$ éthyl benzène $>$ toluène

En conclusion, les atomes d'hydrogène allyliques et benzyliques, sites privilégiés d'attaque radicalaire, inhibent la capture radicalaire de l'hydrogène porté par le carbone 2 dans les dioxolannes d'aldéhydes. Cette compétition au niveau intra-moléculaire semble pouvoir expliquer la non-isomérisation en esters d'éthyle de certains dioxolannes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E.S. HUYSER et Z. GARCIA, J. org. Chem., 1964, 29, 286.

(2) J. DUFOIR, Thèse Bordeaux, 1968.

(3) M. CAZAUX, G. BOURGEOIS et R. LALANDE, Tetrahedron Letters, n° 42, 1969, p. 3703.

(4) E.S. HUYSER, J. org. Chem., 1961, 26, 3261.

PARTIE EXPERIMENTALE

TECHNIQUES GENERALES

Nous ne décrirons pas les techniques classiques employées au cours de ce travail. Nous nous bornerons à présenter les appareils dont nous nous sommes servi et à préciser les conditions de leur utilisation.

I - DETERMINATION DES CONSTANTES PHYSIQUES

- Les points de fusion sont pris au banc chauffant de KOFLER ou au bain de mercure. Les températures de fusion ou d'ébullition ne sont pas corrigées.

- Les indices de réfraction sont mesurés à 20°C au réfractomètre de ABBE (Carl Zeiss).

II - CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES

a) Spectrographie infrarouge

Les spectres sont enregistrés sur des spectrographes PERKIN-ELMER 137 Infracord (4000-700 cm^{-1}) et PERKIN-ELMER 237 (4000-625 cm^{-1}). Les liquides sont examinés en phase pure et les solides en dispersion dans le nujol.

b) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre VARIAN A-60 A fonctionnant sur 60 MHz. Le solvant est en général le tétrachlorure de

carbone contenant 5% de tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont exprimés en δppm par rapport au TMS pris comme référence interne (δ=0); les constantes de couplage sont données en Hertz (Hz).

Dans la plupart des cas, les déplacements chimiques sont mesurés directement après vérification de la linéarité du balayage du champ.

III - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Cette technique nous a été très utile sous plusieurs aspects :

- contrôle de pureté des produits isolés
- identification des composants des mélanges réactionnels par la méthode de référence interne
- dosage de ces mélanges.

Nous avons apporté un soin particulier aux dosages effectués par CPV. En effet, nous avons constaté que des composés isomères pouvaient avoir des coefficients de réponse relatifs nettement différents. Nous avons utilisé deux méthodes différentes pour analyser les divers mélanges.

Les dosages des adduits dans les fractions d'addition sont effectués comme suit :

1) détermination de pourcentages approximatifs par mesure des surfaces des pics, après triangulation, sur le chromatogramme du mélange.
2) préparation d'un mélange synthétique correspondant à la composition ainsi déterminée à l'aide des authentiques.
3) chromatogramme de ce mélange et comparaison avec le mélange inconnu.
4) préparation d'un nouveau mélange étalon voisin.....

On détermine ainsi par approches successives la composition de la fraction d'addition. Compte tenu du fait que, pour chaque réaction nous avons effectué au moins deux déterminations de ce type, et ce, sur deux colonnes

différentes, nous avons pu constater une reproductibilité satisfaisante, à moins de 2% en valeur absolue, des dosages réalisés.

La deuxième technique de dosage par CPV a été utilisée uniquement pour les produits résultant des isomérisations des dioxolannes 4v et 4w . Nous avons réalisé,dans un premier temps,une série de mélanges étalons à l'aide des authentiques différant chacun de 5%. Nous avons encadré chaque mélange à analyser par deux étalons et déterminé par interpolation sa composition. Nous avons réalisé au moins 2 fois cette opération et ce sur deux colonnes différentes, et nous pouvons estimer que l'erreur absolue est de l'ordre de 1%.

Les tableaux I et II indiquent respectivement les appareils et les colonnes utilisés.

Tableau I

Marque et type	Usage	Gaz vecteur	Détecteur
AEROGRAPH 1520 *	Analytique	Azote	Ionisation de flamme et catharomètre
AEROGRAPH 1200 *	Analytique	Azote	Ionisation de flamme et catharomètre
AEROGRAPH Autoprep A-700	Préparatif	Hydrogène	Catharomètre

* Les appareils seront notés par la suite 1200 et 1520 (tableaux III à VII).

Tableau II

Phase stationnaire	L (m)	D (cm)	Support solide (granulométrie MESH)	Taux d'imprégnation	Désignation
CARBOWAX 1500	2	0,32	Chromosorb P lavé aux acides 35/80	20%	CX 1500
CARBOWAX 20 M	4	0,32	Chromosorb W à l'HMDS 80/100	30%	CX 20M
CARBOWAX 20 M	4	0,32	Varaport 30 80/100	5%	CX 20M*
SILICONE E 301	2	0,32	Célite lavée aux acides 60/100	5%	SE 30
GOMME DE SILICONES (type méthyl phényl)	2	0,32	Aeropak	5%	SE 52
VERSAMID 900	2	0,32	Chromosorb W 60/80	20%	VD
SUCCINATE DE DIETHYLENE GLYCOL	2	0,32	Chromosorb W 80/100	20%	DEGS
XF 1150	4	0,32	Chromosorb W lavé au DMGS 60/80	5%	XF 1150
CARBOWAX 20M	6	0,95	Chromosorb P 60/80	30%	CX 20M+

L'utilisation des appareils et colonnes est mentionnée tableaux III à VII.

Tableau III

Utilisation		CX 1500	SE 30	SE 52
Octène-1 + Diols				
Produits d'addition	Ethanediol-1,2		120° 1200	145° 1200
	Butanediol-2,3		120° 1200	140° 1200
	Propanediol-1,3		125° 1200	150° 1200
	Butanediol-1,4		130° 1200	155° 1200
Diacétates de transformation des diols		Voir produits d'addition des diacétates de diols.		
Hétérocycles de transformation des diols		100° 1520		80° 1520

Tableau IV

Utilisation		CX 1500	SE 30	SE 52	VD	DEGS	XF 1150
Octène-1 + Diacétates des diols							
Produits d'addition	Diacétoxy-1,2 éthane				180° 1200		150° 1200
	Diacétoxy-2,3 butane			135° 1200		135° 1200	
	Diacétoxy-1,3 propane					170° 1200	165° 1200
	Diacétoxy-1,4 butane			140° 1200			185° 1200
Diols obtenus après saponification			130° 1200	150° 1200			
Hétérocycles de transformation des diols		100° 1520		80° 1520			
Esters d'éthyle des acides		100° 1520		80° 1520			

Tableau V

Utilisation		CX 1500	CX 20M	SE 30	SE 52	CX 20M *
Octène-1 + Hétérocycles dioxygénés-1,3						
Produits d'addition	Dioxolanne-1,3		140° 1200		90° 1200	
	Méthyl-2 dioxolanne-1,3		145° 1200		95° 1200	
	Diméthyl-2,2 dioxolanne-1,3		140° 1200		100° 1200	
	Dioxanne-1,3				95° 1200	115° 1200
Benzoates d'alcools				160° 1200		
Diols				130° 1200		
Diacétates				140° 1200		
Esters d'éthyle des acides		105° 1200			80° 1200	

Tableau VI

Utilisation		CX 20M	SE 30	SE 52
Additions au β-pinène				
Produits d'addition	Dioxolanne-1,3	170° 1520		130° 1520
	Méthyl-2 dioxolanne-1,3	170° 1520		135° 1520
	Diméthyl-2,2 dioxolanne-1,3	180° 1520		135° 1520
	Diacétoxy-1,2 éthane		145° 1200	160° 1200
Benzoates d'alcools			180° 1520	

Tableau VII

Utilisation	CX 20M	SE 30	SE 52
Réactions d'isomérisation des dioxolannes		120° à 140° 1520	90° à 110° 1520

IV - ADDITIONS ET ISOMERISATIONS RADICALAIRES

1) Additions radicalaires

Elles sont conduites suivant deux techniques générales :

a) dans un autoclave, on introduit le produit à additionner, le peroxyde et l'oléfine. On place l'autoclave dans une étuve préalablement portée à la température d'utilisation de l'amorceur.

b) lorsque le substrat à additionner possède un point d'ébullition supérieur à la température d'utilisation du peroxyde, on opère dans un tricol, équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à robinet et d'un thermomètre à contact. Le substrat est porté à la température désirée et l'on ajoute :

- ou bien tout le carbure, puis, par petites fractions, le PB.
- ou bien, goutte à goutte, le mélange de l'oléfine et du PDTB : il est préférable d'opérer ainsi dans le cas de substrats peu réactifs; en effet, l'addition goutte à goutte du mélange oléfine-peroxyde permet de maintenir le rapport molaire substrat/oléfine le plus élevé possible, ce qui contribue à diminuer la télomérisation au profit de l'addition.

Le chauffage est ensuite maintenu 6 ou 9 heures suivant l'amorceur et la température d'utilisation.

Lorsque la réaction est terminée, on sépare par distillation les produits de décomposition du peroxyde, et les réactifs en excès. Lorsqu'on utilise le PB comme amorceur, on reprend le résidu à l'éther et lave avec une solution de soude diluée afin d'éliminer l'acide benzoïque, puis sèche et évapore. Le produit d'addition est ensuite séparé des déhydrodimères et des télomères par distillation.

Les conditions opératoires dans les divers cas sont résumées dans les tableaux VIII et IX.

Tableau VIII

Substrat	Oléfine	Amorceur	Rapports molaires	Techniques opératoires	T°C	Durée (h)
Ethanediol-1,2 Propanediol-1,3 Butanediol-1,4 Butanediol-2,3	Octène-1	PDTB	20/1/0,2	b	140°	6
Diacétoxy-1,2 éthane Diacétoxy-1,3 propane Diacétoxy-1,4 butane Diacétoxy-2,3 butane	Octène-1	PDTB	10/1/0,2	b	140°	6
		PB	10/1/0,2	b	90°	9
Ethanediol-1,2 Diacétoxy-1,2 éthane	β-pinène	PDTB	20/1/0,2	b	140°	6

Tableau IX

Substrat	Oléfine	Amorceur	Rapports molaires	Techniques opératoires	T°C	Durée (h)
Dioxolanne-1,3 Méthyl-2 dioxolanne-1,3 Diméthyl-2,2 dioxolanne-1,3	β-pinène octène-1	PB	10/1/0,2	a	90°	9
Dioxolanne-1,3 Méthyl-2 dioxolanne-1,3	octène-1 β-pinène	PDTB	10/1/0,2	a	160°	4
Diméthyl-2,2 dioxolanne-1,3	octène-1 β-pinène	PDTB	10/1/0,2	a	160°	8
Dioxanne-1,3	octène-1	PB PDTB	10/1/0,2 10/1/0,2	b a	90° 160°	9 4

2) Isomérisations radicalaires

Ces réactions ont été effectuées dans des ampoules scellées de verre Pyrex placées dans un bain d'huile situé dans une étuve, préalablement portée à la température d'utilisation de l'amorceur. Dans ces conditions, on peut espérer avoir une reproductibilité satisfaisante, ce que nous avons vérifié de façon systématique, en effectuant toujours simultanément deux manipulations identiques.

ADDENDUMS

La plupart des substrats additionnés sont des produits commerciaux dont certains ont dû être redistillés avant utilisation.

Nous avons cependant été amenés à préparer un certain nombre de matières premières et de composés de référence, suivant des méthodes classiques. Les constantes physiques et spectrales des produits obtenus sont en accord avec les données de la littérature.

I - DIACETATES DES DIOLS

1) Diacétates des diols biprimaires : propanediol-1,3 (1), butanediol-1,4 (2)

Dans un Grignard de 4 litres muni d'un système d'agitation efficace, on place 10 moles de diol. Le milieu est chauffé à l'aide d'un bain d'eau bouillante. On ajoute par petites fractions 20 moles d'anhydride acétique. L'addition terminée, on maintient le chauffage et l'agitation 5 heures. Le produit de réaction brut est ensuite fractionné par distillation sous pression réduite ; on obtient le diacétate de diol avec un rendement de 85 à 90 %.

2) Diacétate du butanediol-2,3 (3)

On opérera de la même manière en remplaçant l'anhydride par le chlorure d'acide. Le montage sera alors muni d'un piège à HCl.

II - DIOXOLANNES-1,3

1) Méthyl-2 dioxolanne-1,3 4g

Dans un Grignard contenant 6 moles d'éthylène glycol sec énergiquement refroidi, on verse 10 g de $TiCl_4$, puis,par petites fractions, 4 moles d'acétaldéhyde. L'agitation est maintenue durant une nuit ; il se forme deux phases. La phase glycolique est extraite à l'éther de pétrole plusieurs fois. Les extraits joints à l'autre phase, on neutralise au carbonate de sodium, lave à l'eau saturée en NaCl et sèche sur sulfate de sodium. On distille l'éther de pétrole puis le dioxolanne.

Eb = 82-3° ; n_D^{20} = 1,4030

Litt. (4) Eb_{755} = 83-4°

2) Diméthyl-2,2 dioxolanne-1,3 4h

On utilise le même mode opératoire, l'acétone remplaçant l'éthanal.

Eb = 92-3° ; n_D^{20} = 1,3996

Litt. (5) Eb = 92° ; n_D^{18} = 1,4401

III - DIOXANNE-1,3 5d

Dans un tricol muni, d'un système d'agitation et d'une colonne à distiller, on chauffe un mélange de 10 moles de propanediol-1,3, 600 g de trioxyméthylène et de 1g d'acide paratoluène sulfonique (APTS). Le dioxanne-1,3 distille au fur et à mesure de sa formation, sous forme d'homoazéotrope. On verse le distillat brut sur du chlorure de sodium cristallisé afin de faire relarguer la majeure partie de l'eau. Après trois extractions de la phase aqueuse à l'éther de pétrole,on joint ces extraits à la phase organique précédemment obtenue et traite l'ensemble par du carbonate de sodium cristallisé afin de neutraliser les traces d'acidité. On place le produit obtenu dans un ballon surmonté d'une trappe de Dean et Stark et d'un réfri-

gérant. On élimine l'eau résiduelle par distillation azéotropique avec l'éther de pétrole. Le dioxanne-1,3 est ensuite distillé.

Eb = 106-7° ; n_D^{20} = 1,4166

Litt. (6) Eb = 106° ; n_D^{20} = 1,4168

MATIERES PREMIERES NECESSAIRES A LA SYNTHESE DE PRODUITS DE REFERENCE

A - ACIDES

1) Acide méthyl-3 nonanoïque

23 g de sodium sont dissous dans 700 cm^3 d'éthanol absolu. Porter au reflux et ajouter 160 g de malonate de diéthyle (1 mole), puis additionner 193 g de bromo-2 octane (1 mole) ; maintenir 12 heures au reflux sous agitation. Après élimination de l'alcool sous vide, verser le résidu dans 2 litres d'eau, extraire à l'éther, laver à l'eau et sécher sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, on obtient le diester brut.

On dissout 168 g de potasse (3 moles) dans le minimum d'eau et verse le diester par petites fractions en agitant. Le milieu réactionnel s'échauffe très rapidement puis prend en masse. On agite encore 2 heures la pâte formée, puis dilue dans l'eau ; après élimination de l'insaponifié, on acidifie par HCl 1/1 glacé. Le diacide est extrait à l'éther ; après lavage, séchage et élimination du solvant, on obtient le diacide brut.

Le diacide, additionné de 1g de quinoléine, est décarboxylé par chauffage (2 heures) à 150°. On obtient par distillation 145 g d'acide (Rdt = 83%, calculé à partir du malonate de diéthyle).

$Eb_{0,6} = 97\text{-}8°$; $n_D^{20} = 1,4334$

Litt. (7) $Eb_{12} = 147\text{-}8°$; $n_D^{20} = 1,4332$

2) Acide méthyl-2 octanoïque

L'alkylation du méthylmalonate de diéthyle par le bromo-1 hexane, selon la méthode décrite plus haut, conduit au méthylhexyl malonate de diéthyle.

A une solution de potasse à 50% portée au reflux sous agitation, on ajoute le diester brut. On maintient le chauffage 2 heures. Après refroidissement et addition d'eau on extrait l'insaponifié à l'éther. La phase aqueuse est acidifiée par HCl 1/1 glacé ; on extrait à l'éther, lave à l'eau, évapore le solvant.

Le diacide brut, additionné de quinoléine (1g), est porté 2 heures à 150°. Le monoacide est ensuite distillé. Rdt = 66% (calculé à partir du méthylmalonate de diéthyle).

Eb_{25} = 148-9°

Litt.(8) Eb_{17} = 136°

3) Acide pM7 acétique

Selon (9), à partir du β-pinène et du malonate d'éthyle.

F = 58° Litt. (9) F = 58°

4) Acide pM7-carboxylique

Selon (10), à partir du β-pinène et du diméthylformamide.

F = 43° Litt. (10) F = 43°

5) Acide cyclohexène-3 carboxylique

Il est obtenu par oxydation du cyclohexène-3 carboxaldéhyde selon la méthode de DELEPINE (11).

Eb_{25} = 140-2° ; n_D^{20} = 1,4813

Litt. (12) Eb_{20} = 132,5-3° ; n_D^{20} = 1,4812

6) Acide p-isopropyl benzoïque

Par oxydation de l'aldéhyde comme précédemment.

F = 118-9° Litt. (13) F = 117-8°

B - ALCOOLS

1) Méthyl-3 nonanol-1 12b

57 g d'acide méthyl-3 nonanoïque sont réduits par 0,33 mole d'hydrure de lithium aluminium selon la méthode habituelle. On obtient 50 g de méthyl-3 nonanol-1 (Rdt = 95%).

$Eb_{0,1}$ = 53-54° ; n_D^{20} = 1,4370

Litt. (14) Eb_{19} = 115-7° ; n_D^{20} = 1,4372

2) pM7-2 éthanol 12d

La réduction de l'acide pM7 acétique selon (9) conduit au pM7-2 éthanol :

$Eb_{0,1}$ = 86-7° ; n_D^{20} = 1,4844

Litt. (9) $Eb_{0,1}$ = 85-7° ; n_D^{20} = 1,4840

3) pM7-1 éthanol 12e

Il est obtenu par addition radicalaire de l'éthanol au β-pinène (15) :

$Eb_{0,4}$ = 85-6° ; n_D^{20} = 1,4802

Litt. (15) $Eb_{0,3}$ = 82° ; n_D^{20} = 1,4800

4) Méthyl-4 décanol-1 12g

A une suspension de 0,4 mole de chlorure de tosyle dans 200 cm^3 de pyridine, maintenue entre 0° et 5°, on ajoute goutte à goutte une solution de 0,3 mole de méthyl-3 nonanol-1 dans 80 cm^3 de pyridine. Le produit réactionnel, conservé une nuit au froid, est versé dans un litre d'acide chlorhydrique 0,1 N. La phase organique, après lavage et séchage, est évaporée.

A une solution de 0,3 mole de cyanure de sodium dans 200 cm^3 de DMSO, portée à 80°, on additionne le tosylate brut en solution dans 100 cm^3 de DMSO. Le chauffage est maintenu une nuit. Le milieu réactionnel est ensuite versé dans un litre d'eau glacée. Le nitrile est extrait à l'éther, la phase organique lavée à l'eau, puis séchée. Après élimination du solvant, on obtient le nitrile brut.

Ce dernier, additionné de 100 cm^3 d'acide phosphorique, est porté 6 heures à 150°. Le produit réactionnel est versé avec précaution sur de la glace pilée. Après extraction à l'éther, on lave la phase organique à la soude diluée jusqu'à pH fortement basique. L'acide est régénéré de la phase aqueuse par acidification à l'acide chlorhydrique. Après extraction, lavage à l'eau, séchage et élimination du solvant, on distille l'acide méthyl-4 décanoïque :

$Eb_{0,3}$ = 106-7° ; n_D^{20} = 1,4399

Litt. (16) Eb_{10} = 150-1° ; n_D^{19} = 1,4403

Par réduction à l'hydrure de lithium aluminium, ce dernier conduit au méthyl-4 décanol-1 :

$Eb_{0,4}$ = 90-1° ; n_D^{20} = 1,4410

Analyse : $C_{11}H_{24}O$, Calc. % : C 76,67 H 14,04

Tr. : 76,75 13,83

C - CHLORURES D'ACIDES

Ils sont obtenus par action, sur les acides, d'un excès de chlorure de thionyle, purifié par distillation sur huile de lin. Après élimination du chlorure de thionyle, ils sont distillés.

1) Chlorure de nonanoyle

Eb_{25} = 110-2° Litt. (17) Eb = 215°

2) Chlorure de méthyl-2 octanoyle

Eb_{25} = 100-1°

3) Chlorure de décanoyle

Eb_{25} = 120-2° Litt. (18) Eb = 232°

4) Chlorure de méthyl-3 nonanoyle

Eb_{25} = 110-1°

D - COMPOSES CARBONYLES

1) Méthyl-2 octanal 11d

Il est obtenu par condensation magnésienne, selon la méthode habituelle, du chloro-2 octane sur le N,N-diméthyl formamide, avec un rendement de 55%.

$Eb_{0,1}$ = 40-1° ; n_D^{20} = 1,4282

Litt.(19) Eb_{28} = 92°

2) pM7-éthanal 11e

Il est préparé selon (15) et a des constantes en accord avec la littérature :

$Eb_{0,2}$ = 78-9° ; n_D^{20} = 1,4818

Litt. (15) $Eb_{0,1}$ = 73° ; n_D^{20} = 1,4820

3) pM7-carboxaldéhyde 11g

A une solution de 0,1 mole de p-menthène-1 yl-7 éthanediol-1,2 dans 20 cm^3 de THF, on ajoute une solution de 25 g de métaperiodate de sodium dans 150 cm^3 d'eau. On abandonne le mélange à l'obscurité pendant 3 jours. Après filtration du solide déposé, on évapore le THF sous pression réduite, puis on extrait plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée est lavée puis séchée sur sulfate de sodium. Après élimination de l'éther, on obtient 8 g de produit brut. Des essais de distillation n'ont pas permis d'isoler le produit pur, ce dernier semblant instable thermiquement.

4) Méthyl pM7 cétone 11f

Elle a été obtenue à partir de la fraction d'addition de l'acétaldéhyde sur le β-pinène selon (15) et a des constantes en accord avec la littérature :

$Eb_{0,4}$ = 80-1° ; n_D^{20} = 1,4737

Litt. (15) $Eb_{0,35}$ = 79° ; n_D^{20} = 1,4737

E - OLEFINES

1) Méthyl-3 nonène

Le méthyl-3 nonanol-1 est déshydraté sur colophane à 360° selon (20) (Rdt = 56 %).

Eb_{20} = 62-3° ; n_D^{20} = 1,4194

Litt. (14) Eb = 159° ; n_D^{20} = 1,4192

2) Dodécène-2

Il est obtenu par déshydratation du dodécanol-2 à l'acide sulfurique selon la méthode décrite pour le pentène-2 (21). Nous avons vérifié par RMN l'absence de dodécène-1 dans le produit distillé.

Eb_{25} = 121-2° Litt. (22) : Eb_{13} = 96-7,5

F - CETO-ESTERS ET CETO-ACIDES

1) β-céto-esters

Par condensation des chlorures de nonanoyle et de méthyl-2 octanoyle sur l'éthoxymagnésiomalonate de diéthyle préparé selon BOWMAN (23) nous obtenons respectivement les nonanoyl- et (méthyl-2 octano)-yl malonate de diéthyle.

L'acidolyse des acylmalonates de diéthyle ainsi obtenus par un mélange acide acétique glacial-acide sulfurique (23) conduit aux cétoesters et partiellement aux cétones provenant de la dégradation de ces derniers.

Oxo-3 undécanoate d'éthyle (Rdt = 40%)

$Eb_{0,1}$ = 100-3° ; n_D^{20} = 1,4403

Litt. (24) Eb_4 = 142-50°

Décanone-2 (Rdt = 35%) 11b

$Eb_{0,3}$ = 50-3° ; Litt. (25) Eb_{767} = 210-11°

Méthyl-4 oxo-3 décanoate d'éthyle (Rdt = 30%)

$Eb_{0,15}$ = 94-6° ; n_D^{20} = 1,4429

Analyse : $C_{13}H_{24}O_3$, Calc. % : C 68,38 H 10,59

Tr. : 68,40 10,48

Méthyl-3 nonanone-2 (Rdt = 30%) 11h

Eb_{26} = 101-2° ; Litt. (26) Eb_{26} = 100-3°

2) Acide oxo-4 dodécanoïque

Par condensation du bromure d'heptyl magnésium sur le furfural, on récupère, après hydrolyse, l'heptylfurfurylcarbinol. Ce dernier, traité par l'acide chlorhydrique à chaud en solution éthanolique, conduit à l'oxo-4 décanoate d'éthyle. Après élimination de l'alcool, le produit organique est récupéré par extraction à l'éther. Le produit brut ainsi obtenu après évaporation de l'éther sous pression réduite est saponifié par la potasse. Après extraction de l'insaponifiable, on régénère l'acide oxo-4 dodécanoïque par acidification de la phase aqueuse ; l'acide ainsi obtenu est purifié par recristallisation dans un mélange benzène-éther de pétrole, F = 79°, Litt. (27) F = 79°.

SYNTHESE DES PRODUITS DE REFERENCE

A - DIOLS

1) α-diols

a) A partir d'oléfines

L'hydroxylation de l'oléfine par l'acide performique selon (28) conduit à l'α-diol correspondant.

Décanediol-1,2 1a

F = 47-48° ; Litt. (28) = 48-49°

Méthyl-3 nonanediol-1,2 1b

$Eb_{0,06}$ = 94-95° ; n_D^{20} = 1,4542

Analyse : $C_{10}H_{22}O_2$, Calc. % : C 68,91 H 12,73
Tr. : 68,69 12,75

Dodécanediol-2,3 1k

Son point de fusion est en accord avec celui donné par la littérature (22). (F= 68-9°).

b) A partir d'α-hydroxycétones

Méthyl-3 undécanediol-2,3 1i

Par condensation du bromure d'octyl magnésium sur l'hydroxy-3 butanone-2 nous obtenons le méthyl-3 undécanediol-2,3 (Rdt = 35%).

$Eb_{0,05}$ = 94-6° ; n_D^{20} = 1,4543

Analyse : $C_{12}H_{26}O_2$, Calc. % : C 71,95 H 12,07
Tr. : 71,93 12,09

Diméthyl-3,4 décanediol-2,3 1j

A un mélange de 0,4 mole d'hydroxy-3 butanone-2 et de 0,4 mole d'iodo-2 octane dans 500 cm^3 de diméthoxy-1,2 éthane on ajoute par petites fractions 0,4 mole d'hydrure de sodium selon (29). On observe un violent dégagement d'hydrogène après chaque addition. Lorsque tout l'hydrure est ajouté on laisse le milieu réactionnel 2 heures sous agitation à température ambiante. La majeure partie du diméthoxy-1,2 éthane est éliminée par distillation à la pression atmosphérique. On noie ensuite dans l'eau, extrait à l'éther, lave au thiosulfate de sodium puis à l'eau salée. Après séchage de la phase organique le solvant est éliminé sous pression réduite et le produit distillé (Rdt = 10%).

$Eb_{0,07}$ = 70-3° ; n_D^{20} = 1,4428

Analyse : $C_{12}H_{24}O_2$, Calc. % : C 71,95 H 12,07
Tr. : 71,97 12,03

La diméthyl-3,4 hydroxy-3 décanone-2 conduit, par réduction à l'hydrure de lithium aluminium, au diméthyl-3,4 décanediol-2,3 .

$Eb_{0,05}$ = 84-6° ; n_D^{20} = 1,4578

Analyse : $C_{12}H_{26}O_2$, Calc.% : C 71,23 H 12,95
Tr. : 71,25 12,93

2) Diols-1,3

Par réduction des cétoesters à l'aluminohydrure de lithium selon la méthode habituelle nous obtenons les diols avec un rendement de 95%.

Undécanediol-1,3 1c

F = 43° ; Litt. (30) F = 37,5-8,5°

Méthyl-4 décanediol-1,3 1d

$Eb_{0,05}$ = 106-7° ; n_D^{20} = 1,4558

Analyse : $C_{11}H_{24}O_2$, Calc. % : C 70,16 H 12,84
Tr. : 70,28 12,95

Octyl-2 propanediol-1,3 1e

Il est obtenu par réduction à l'hydrure de lithium aluminium de l'octyl malonate de diéthyle, préparé par alkylation du malonate de diéthyle par le bromo-1 octane.

Son point de fusion (F = 48°) est en accord avec celui de la littérature (31).

3) Diols-1,4

Dodécanediol-1,4 1f

Par réduction à l'hydrure double de lithium et d'aluminium, selon la méthode habituelle, de l'acide oxo-4 dodécanoïque, nous obtenons le dodécanediol-1,4 dont le point de fusion (F = 46°) est en accord avec la littérature (32).

Octyl-2 butanediol-1,4 1h

L'alkylation du malonate de diéthyle selon la méthode habituelle par le bromo-1 octane conduit à l'octylmalonate de diéthyle.

On ajoute 0,2 mole d'octylmalonate de diéthyle à une suspension de 0,2 mole d'hydrure de sodium dans 50 cm^3 de diméthylformamide. On chauffe 2 heures à 100°, puis on additionne à chaud 0,21 mole de bromoacétate d'éthyle.

On maintient ensuite le chauffage une nuit. Le produit réactionnel est ensuite versé dans l'eau ; on extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant, on récupère le triester, qui est saponifié à chaud par la potasse aqueuse. L'insaponifié étant extrait à l'éther, on acidifie la phase aqueuse et récupère par extraction à l'éther le triacide. Ce dernier est décarboxylé à 160° en présence de traces de quinoléine. On récupère 31 g de diacide brut qui, par réduction à l'hydrure de lithium aluminium, conduit à l'octyl-2 butanediol-1,4 :

$Eb_{0,04}$ = 134-6° ; n_D^{20} = 1,4592

Analyse : $C_{12}H_{26}O_2$, Calc. % : C 71,23 H 12,95
Tr. : 71,26 12,97

Méthyl-5 undécanediol-1,4 1g

Par condensation magnésienne, selon la technique habituelle, du bromure d'allyle sur le méthyl-2 octanal, nous obtenons le méthyl-5 undécène-1 ol-4 :

$Eb_{0,3}$ = 76-7° ; n_D^{20} = 1,4504

Analyse : $C_{12}H_{24}O$, Calc. % : C 78,19 H 13,12
Tr. : 78,13 13,23

Par hydroboration selon ZWEIFEL et BROWN (33), on passe au diol-1,4.

Une solution de 0,11 mole de méthyl-5 undécène-1 ol-4 dans 100 cm^3 de THF, maintenue à 20° est traversée, sous agitation, par un léger courant d'azote sec chargé de diborane. Le diborane est préparé en ajoutant, goutte à goutte, une solution de 0,066 mole de borohydrure de sodium (excès 20%) dans 70 cm^3 de diglyme, à une solution agitée de 0,132 mole d'éthérate de trifluorure de bore (excès de 50%) dans 20 cm^3 de diglyme. Quand le dégagement de diborane a cessé (on chauffe le générateur à 70° pendant 1 heure), on détruit le réactif en excès par addition de 14 cm^3 d'eau à la solution tétrahydrofu-

rannique. L'organoborique est oxydé à 40-50° en ajoutant d'abord 14 cm^3 de soude 3N, puis goutte à goutte, 14 cm^3 d'eau oxygénée à 30%. On agite le mélange réactionnel pendant encore une heure, puis on le dilue avec 50 cm^3 d'éther. On décante la phase organique et extrait deux fois la phase aqueuse à l'éther. Après lavage avec une solution saturée de chlorure de sodium, séchage, évaporation du solvant et distillation, on obtient le diol-1,4.

$Eb_{0,05}$ = 105-6° ; n_D^{20} = 1,4611

Analyse : $C_{12}H_{26}O_2$, Calc.% : C 71,23 H 12,95
Tr. : 71,32 13,05

B - ESTERS

1) Diesters mixtes

On ajoute goutte à goutte 0,05 mole de chlorure de décanoyle ou de méthyl-3 nonanoyle à une solution de 0,15 mole de diol dans 50 cm^3 de pyridine. On chauffe 1/2 heure à 60°. Lorsque le milieu est refroidi, on introduit 0,25 mole de chlorure d'acétyle. Le mélange est alors porté une heure à 60°, puis il est noyé dans 100 cm^3 d'eau. L'extraction et les traitements effectués sur l'extrait seront les mêmes que pour les diacétates des diols. Après séchage de la phase organique, on élimine le solvant sous pression réduite, distille le diacétate du diol et enfin le diester mixte.

Les diesters mixtes ainsi préparés et leurs constantes physiques sont résumés dans le tableau X.

Tableau X

Produit	Eb	n_D^{20}	Analyse			
			C%		H%	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
3a	101-2°/0,05	1,4384	65,08	65,10	10,15	10,18
3b	100-1°/0,1	1,4381	65,08	64,97	10,15	10,21
3c	118-9°/0,05	1,4392	66,14	66,33	10,36	10,40
3d	111-2°/0,05	1,4389	66,14	66,18	10,36	10,32
3e	126-7°/0,05	1,4403	67,09	67,28	10,56	10,40
3f	109-10°/0,05	1,4413	67,09	67,10	10,56	10,60
3g	93-94°/0,02	1,4357	67,09	67,21	10,56	10,52
3h	96-7°/0,1	1,4352	67,09	67,36	10,56	10,59

2) Diesters symétriques et monoesters

a) Acétates et diacétates

Méthode A : composés ne comportant pas de fonction alcool tertiaire.

Dans un ballon contenant 1/20 de mole ou d'équivalent d'alcool et 25 cm^3 de pyridine sèche, on verse 1/15 de mole de chlorure d'acétyle. Le mélange est laissé au contact quelques heures puis la pyridine éliminée sous pression réduite. Le résidu dilué d'éther est lavé avec une solution de HCl, puis de $NaHCO_3$, et enfin à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage, l'ester est distillé sous vide.

Méthode B : composés comportant une fonction alcool tertiaire (34).

On additionne 0,25 g d'acide phosphorique dans 2 g d'anhydride acétique à un mélange de 1/20 de mole ou d'équivalent alcool et de 1/10 de mole d'anhydride acétique. Le milieu réactionnel est porté 8 heures à 65° ; le produit de réaction est ensuite versé dans l'eau, on extrait le diacétate à l'éther, lave, sèche et distille.

Les acétates et les diacétates ainsi synthétisés et leurs constantes physiques sont mentionnés respectivement dans les tableaux XI et XII.

Tableau XI

Produit	Eb	n_D^{20}	Analyse			
			C%		H%	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
9a	75-6°/0,8	1,4269	Litt.(35) $Eb_{15,5}$=125,6 n_D^{20}= 1,42727			
9b	72-3°/0,7	1,4278	71,95	71,90	12,08	12,10
9c	51-2°/0,05	1,4230	Litt.(36) Eb_{10} = 103° n_D^{25}= 1,4198			
9d	93-4°/0,5	1,4696	74,95	75,12	10,78	10,66
9e	75-6°/0,08	1,4628	74,95	74,73	10,78	10,74

Tableau XII

Produit	Eb	n_D^{20}	Analyse				Méthode
			C%		H%		
			Calc.%	Tr.	Calc.	Tr.	
2a	95-6°/0,05	1,4335	Litt.(37) Eb_{14} = 152°				A
2b	91-2°/0,05	1,4332	65,08	65,08	10,14	10,30	A
2c	109-10°/0,02	1,4364	66,14	66,33	10,36	10,40	A
2d	99-100°/0,05	1,4372	66,14	66,28	10,36	10,43	A
2e	112-3°/0,05	1,4379	66,14	66,22	10,36	10,38	A
2f	99-101°/0,01	1,4399	67,09	67,10	10,56	10,63	A
2g	91-2°/0,05	1,4409	67,09	67,32	10,56	10,48	A
2h	110-1°/0,04	1,4418	Litt.(38) $Eb_{0,04}$= 118° n_D^{25}= 1,4396				A
2i	105-6°/0,5	1,4392	67,09	67,13	10,56	10,52	B
2j	73-4°/0,08	1,4462	67,09	67,18	10,56	10,48	B
2k	108-9°/0,05	1,4535	67,09	67,25	10,56	10,81	A

b) Benzoates

On utilise la méthode A, décrite dans le paragraphe précédent, en remplaçant le chlorure d'acétyle par le chlorure de benzoyle. Les esters ainsi obtenus sont décrits dans le tableau XIII.

Tableau XIII

Produit	Eb	n_D^{20}	Analyse			
			C%		H%	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
10a	125-6°/0,4	1,4883	Litt.(35) Eb_8=195,8 n_D^{20}= 1,48801			
10b	119-120°/0,5	1,4859	77,81	77,79	9,99	9,95
10c	120-1°/0,4	1,4852	77,81	77,83	9,99	9,97
10d	134-5°/0,15	1,5159	79,96	79,86	8,83	8,80
10e	131-2°/0,15	1,4742	79,96	79,88	8,83	8,78
10f	120°/0,4	1,4872	Litt. (39) Eb = 305-6°			
10g	130-2°/0,4	1,4887	78,21	78,19	10,21	10,24
10h	128-9°/0,5	1,4859	78,21	78,33	10,21	10,32

c) Formiates (40)

Un mélange d'alcool (1/15 mole) et de formamide (1/5 de mole) est porté 18 heures à 180°. Le produit réactionnel dilué dans l'éther est lavé avec une solution de HCl dilué, puis à l'eau jusqu'à neutralité, enfin séché et distillé. On purifie l'ester par passage sur alumine neutre.

Formiate de décyle 8a

$Eb_{0,5}$ = 64-5° ; n_D^{20} = 1,4421

Litt.(35) Eb_9 = 105,1-105,3° ; n_D^{20} = 1,44182

Formiate de méthyl-3 nonyle 8b

$Eb_{0,5}$ = 54-5° ; n_D^{20} = 1,4275

Analyse : $C_{11}H_{22}O_2$, Calc. % : C 70,92 H 11,90
Tr. : 70,90 11,76

Formiate de undécyle 8f

$Eb_{0,1}$ = 71-2° ; n_D^{20} = 1,4319

Analyse : $C_{12}H_{24}O_2$, Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. : 71,94 12,12

Formiate de méthyl-4 décyle 8g

$Eb_{0,1}$ = 63-4° ; n_D^{20} = 1,4280

Analyse : $C_{12}H_{24}O_2$, Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. : 71,96 12,11

Formiate de décyle-2 8c et *Formiate de undécyle-3* 8h

Les produits n'ont pu être séparés des alcools malgré les tentatives de purification par passage sur alumine neutre.

Formiate de (p-menthène-1 yl-7)-2 éthyle 8d

$Eb_{0,05} = 80\text{-}2°$; $n_D^{20} = 1,4789$

Analyse : $C_{13}H_{22}O_2$, Calc.% : C 74,24 H 10,54
Tr. : 73,94 10,40

Formiate de (p-menthène-1 yl-7)-1 éthyle 8e

Ce composé n'a pu être isolé à l'état pur ; on l'obtient en mélange avec l'alcool correspondant.

d) Autres esters

1/30 de mole d'acide est estérifiée par l'éthanol ou le propanol absolu en présence de quelques gouttes de H_2SO_4 concentré selon la technique habituelle.

Méthyl-3 nonanoate d'éthyle 7d

$Eb_{0,05} = 53\text{-}4°$; $n_D^{20} = 1,4220$

Litt.(41) $Eb_{35} = 117°$; $n_D^{25} = 1,4200$

Méthyl-2 octanoate d'éthyle 7f

$Eb_{0,5} = 61\text{-}2°$; $n_D^{20} = 1,4194$

Litt.(42) $Eb_{13} = 99°$

Nonanoate de propyle 7h

$Eb_{0,1}$ = 64-5° ; n_D^{20} = 1,4258

Litt.(43) Eb_{20} = 120-2° ; n_D^{25} = 1,4236

(p-menthène-1) yl-7 carboxylate d'éthyle 7g

Un mélange de 100 g d'alcool absolu, 1g d'APTS et 10 g d'acide (p-menthène-1) yl-7 carboxylique, est porté pendant 48 heures au reflux de l'éthanol. L'excès d'alcool est ensuite éliminé sous pression réduite. Le résidu, repris par 100 cm^3 d'éther, est lavé avec une solution de carbonate, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium, le solvant est éliminé sous le vide de la trompe à eau et le produit distillé.

$Eb_{0,05}$ = 69-70° ; n_D^{20} = 1,4656

Analyse : $C_{13}H_{22}O_2$, Calc.% : C 74,24 H 10,54
Tr. : 74,22 10,46

Cyclohexane carboxylate d'éthyle 7j

$Eb_{0,3}$ = 45-6° ; n_D^{20} = 1,4416

Litt.(44) Eb = 195-200° ; n_D^{25} = 1,4396

Cyclohexène-3 carboxylate d'éthyle 7k

$Eb_{0,2}$ = 36-8° ; n_D^{20} = 1,4580

Litt.(45) Eb = 194-5° ; n_D^{20} = 1,4578

p-isopropyl benzoate d'éthyle 7m

$Eb_{0,7} = 85\text{-}6°$; Litt. (46) $Eb_{760} = 263\text{-}4°$

C - HETEROCYCLES

1- Dioxolannes-1,3

METHODE A : dioxolannes de cétones et aldéhydes à point d'ébullition supérieur à 90°.

Dans un ballon surmonté d'un piège de Dean et Stark et d'un réfrigérant, on porte au reflux un mélange contenant :

- 1/15 de mole de dérivé carbonylé
- 1/10 de mole de diol-1,2
- 0,5 g d'acide para-toluène sulfonique (APTS)
- 150 cm^3 de benzène anhydre.

Quand il ne se sépare plus d'eau dans le piège, on lave le produit réactionnel avec une solution de $NaHCO_3$ puis à l'eau jusqu'à neutralité. On isole le dioxolanne par distillation.

METHODE B : dioxolannes de cétones et aldéhydes à point d'ébullition inférieur à 90°.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à air suivi d'une trappe de Dean et Stark, on porte un mélange contenant :

- 1/5 de mole de dérivé carbonylé
- 1/10 de mole de diol-1,2
- 0,5 g d'APTS
- 150 cm^3 d'éther de pétrole (fraction 35-45°)

On opère ensuite comme ci-dessus .

METHODE C : dioxolannes du formaldéhyde

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on porte pendant 8 heures au bain-marie bouillant :

- 2 g de trioxyméthylène
- 1/20 de mole de diol-1,2
- quelques gouttes de HCl concentré.

Le mélange est ensuite repris à l'éther de pétrole, lavé à l'eau, puis avec une solution de $NaHCO_3$, et enfin à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche, élimine le solvant et distille le dioxolanne.

METHODE D : dioxolannes du formaldéhyde ou de l'acétaldéhyde et de diols se cyclisant en milieu acide minéral ou acétique.

Dans un ballon de 250 cm^3 on place 6 g de diol et 200 cm^3 d'acétal diéthylique de l'éthanal ou du méthanal et 0,5 g d'APTS. Le mélange est porté pendant 72 heures au reflux. Après refroidissement, le produit réactionnel est lavé avec une solution de carbonate de sodium puis à l'eau salée jusqu'à neutralité. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée et distillée.

Bien que cette méthode donne des rendements très faibles, c'est la seule qui ait conduit à un dioxolanne pur.

Les dioxolannes ainsi préparés sont mentionnés tableau XIV. Les spectres de RMN confirmant la structure de ces composés sont décrits dans le tableau XV.

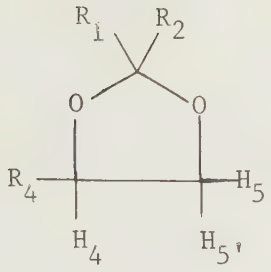
Tableau XIV

Produit	Eb	n_D^{20}	Analyse				Mode de préparation
			C%		H%		
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
4a	74-5°/0,4	1,4332	72,84	72,82	12,23	12,08	b
4b	58-9°/0,05	1,4336	72,84	73,05	12,23	12,32	b
4c	92-3°/0,05	1,4449	74,32	74,30	12,47	12,49	b
4d	71-2°/0,05	1,4441	74,32	74,34	12,47	12,47	b
4e	78-80°/0,1	1,4325	74,32	74,32	12,47	12,48	a
4i	56-7° /0,1	1,4401	Litt.(47) Eb_{17}= 113-5° n_D^{20}= 1,4400				a
4j	53-4°/0,5	1,4379	70,92	70,78	11,90	12,02	a
4k	56-7°/0,1	1,4363	Litt.(47) Eb_{26}= 130-2° n_D^{19}=1,4371				c
4ℓ	42-3°/0,05	1,4404	70,92	70,81	11,90	11,96	c
4m	79-80°/0,1	1,4823	74,24	74,11	10,54	10,22	a
4n	80-1°/0,1	1,4795	74,24	74,07	10,54	10,61	d

Tableau XIV (suite)

Produit	Eb	n_D^{20}	Analyse				Mode de préparation
			C%		H%		
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
4o	58-9°/0,08	1,4351	71,95	71,97	12,08	11,97	a
4p	56-7°/0,1	1,4396	71,95	71,96	12,08	12,01	a
4q	59°/0,1	1,4341	71,95	71,92	12,08	12,06	b
4r	55-6°/0,1	1,4352	71,95	72,30	12,08	12,13	b
4s	81-2°/0,1	1,4772	74,95	74,50	10,78	10,89	d
4t	65-6°/0,02	1,4723	74,95	75,15	10,78	10,98	d
4u	93-4°/0,2	1,4747	75,58	75,46	11,00	10,91	b
4v	56-7°/0,4		Litt.(48) Eb = 140°				a
4w	42-3°/0,4	1,4569	Litt. (49) Eb_{10}=87-90° n_D^{20}= 1,4569				a
4x	52-3°/0,2	1,4770	Litt.(49) Eb_7=98-104° n_D^{20}= 1,4768				a
4y	58-9°/0,3	1,5110	Litt.(50) Eb_{34}=137-8° n_D^{30}= 1,5153				a
4z	98-9°/0,9	1,5130	74,96	74,97	8,39	8,43	a

Tableau XV



N°	δR_1 (ppm)	δR_2 (ppm)	δR_4 (ppm)	δH_4 (ppm)	δH_5 (ppm)	$\delta H_{5'}$ (ppm)
4a ×	1,33(s)	1,40(s)		Multiplets entre 3,3 et 4,0		
4b ×	1,33(s)	1,44(s)		Multiplets entre 3,3 et 4,0		
4i		triplet mal résolu centré à 4,70	Système AA'BB' centré à 3,77			
4j		4,55(d) J=4 Hz	Système AA'BB' centré à 3,80			
4k	4,87(s)	4,72(s)		Multiplets entre 3,1 et 4,0		
4ℓ	4,95(s)	4,78(s)		Multiplets entre 3,4 et 4,0		
4m	Multiplet centré à 5,43(proton oléfinique) 0,90(d) J=6Hz (isopropyl)	4,43(t) J=4 Hz	Système AA'BB' centré à 3,79			

× Spectres effectués en solution à environ 10% dans le benzène.

Tableau XV (suite)

N°	δR_1 (ppm)	δR_2 (ppm)	δR_3 (ppm)	δH_4 (ppm)	δH_5 (ppm)	$\delta H_{5'}$ (ppm)
4n	4,77(s)	4,93(s)	Multiplet centré à 5,43 (proton oléfinique) 0,90(d) J=6Hz (isopropyl)	Multiplets entre 3,2 et 4,3		
4o	1,21(s)		3,83(s)			
4p	1,15(s)		3,84(s)			
4q cis*	1,29(d) J=4 Hz	4,89(q) J= 4 Hz		Multiplets entre 3,1 et 4,0		
4q trans*	1,23(d) J=4 Hz	4,98(q) J= 4 Hz		Multiplets entre 3,1 et 4,2		
4s	Multiplet centré à 5,46 (proton oléfinique) 0,91(d) J=6 Hz (isopropyl)	1,21(s)	3,86(s)			
4t cis*	1,28(d) J= 5 Hz	4,90(q) J= 5 Hz	Multiplet centré à 5,41 (proton oléfinique) 0,90(d) J = 6 Hz (isopropyl)	Multiplets entre 3,2 et 4,2		
4t trans*	1,25(d) J= 5 Hz	5,01(q) J= 5 Hz	Multiplet centré à 5,40 (proton oléfinique) 0,90(d) J= 6 Hz (isopropyl)	Multiplets entre 3,2 et 4,2		

* L'attribution des configurations cis et trans aux deux isomères séparés par CPV préparative a été réalisée à l'aide des travaux de BAGGET et coll. (51).

Tableau XV (suite)

N°	δR_1 (ppm)	δR_2 (ppm)	δR_3 (ppm)	δH_4 (ppm)	δH_5 (ppm)	$\delta H_{5'}$ (ppm)
4u ×	1,25 (s)	1,30 (s)	Multiplet centré à 5,37 (proton oléfinique) 0,90 (d) J = 6 Hz (isopropyl)	Multiplets entre 3,4 et 4,3		
4v	5,7 (s)	Massif complexe centré à 7,31	Système AA'BB' centré à 3,85			
4w		4,48 (d) J= 4 Hz	Système AA'BB' centré à 3,79			
4x	Multiplets centrés à 6,42 (protons oléfiniques)	Multiplet centré à 5,6	Système AA'BB' centré à 3,82			
4y	Massif complexe centré à 7,16 (protons aromatiques) 2,84 (d) J = 4,5 Hz	4,92(t) J= 4,5 Hz	Système AA'BB' centré à 3,70			
4z	Système AA'BB' centré à 7,21 (protons aromatiques) 2,89(sept.) J= 7 Hz 1,25 (d) J= 7 Hz	5,7 (s)	Système AA'BB' centré à 3,89			

× Spectre effectué en solution à environ 10% dans le benzène.

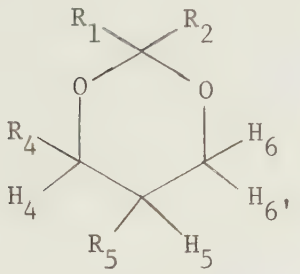
2 - Dioxannes-1,3

Les diverses méthodes de synthèse utilisées sont les mêmes que pour les dioxolannes-1,3 (à partir d'un diol-1,3 au lieu d'un diol-1,2) et conduisent aux produits décrits tableau XVI. Leur structure est confirmée par RMN (tableau XVII).

Tableau XVI

Produit	Eb	n_D^{20}	Analyse				Mode de préparation
			C%		H%		
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
5a	76-7°/0,04	1,4414	73,63	73,58	12,36	12,28	b
5b	72-3°/0,2	1,4419	73,63	73,62	12,36	12,33	b
5c	87-8°/0,06	1,4438	73,63	73,58	12,36	12,10	b
5e	70-1°/0,05	1,4436	71,95	71,56	12,08	12,21	a
5f	69-70°/0,1	1,4440	71,95	71,46	12,08	12,37	a
5g	66-8°/0,05	F=30-1°	71,95	72,47	12,08	12,10	c
5h	70-1°/0,1	1,4473	71,95	72,24	12,08	12,16	c
5i	70-1°/0,05	1,4466	71,95	71,56	12,08	12,07	c

Tableau XVII



N°	δR_1 (ppm)	δR_2 (ppm)	δR_4 (ppm)	δH_4 (ppm)	δH_6 et $H_{6'}$ (ppm)	δH_5 (ppm)	δR_5 (ppm)
5a$^+$	1,32(s)	1,52(s)		Multiplets entre 3,1 et 3,8			
5b$^+$	1,30(s)	1,50(s)		Multiplets entre 3,1 et 3,9			
5c$^+$	1,37(s)	1,55(s)	Multiplets entre 3,1 et 4,2				
5e	Triplet mal résolu centré à 4,38		Multiplets entre 3,3 et 4,2				
5f	4,20(d)		Multiplets entre 3,25 et 4,15				
5g	Système AB * ν_A = 4,53 ν_B = 4,86 $\lvert J_{AB}\rvert$ = 6 Hz			Multiplets entre 3,3 et 4,3			

* Partie B perturbée par suite du couplage J_5 avec un hydrogène porté par le carbone 5 (52).

Tableau XVII (suite)

N°	δR_1 (ppm)	δR_2 (ppm)	δR_4 (ppm)	δH_4 (ppm)	δH_6 et $H_{6'}$ (ppm)	δH_5 (ppm)	δR_5 (ppm)
5h	Système AB* ν_A = 4,53 et ν_B = 4,86 $\lvert J_{AB} \rvert$ = 6 Hz			Multiplets entre 3,0 et 4,2			
5i	Système AB* ν_A = 4,45 ν_B = 4,75 $\lvert J_{AB} \rvert$ = 6 Hz		Multiplets entre 3,0 et 4,1				

+ Spectres effectués en solution à environ 10% dans le bromonaphtalène.

* Partie B perturbée par suite du couplage J_5 avec un hydrogène porté par le carbone 5 (52).

3 - Tétrahydrofurannes

Dans un ballon surmonté d'un piège de Dean et Stark on porte au reflux un mélange contenant :

- 0,1 mole de diol-1,4
- 0,5 g d'APTS
- 150 cm^3 de benzène.

Quand il ne se sépare plus d'eau dans la trappe, on lave le produit réactionnel avec une solution de bicarbonate de sodium puis à l'eau salée jusqu'à neutralité. On isolera l'alkyl-tétrahydrofuranne par distillation. Les tétrahydrofurannes ainsi synthétisés sont décrits tableau XVIII.

Tableau XVIII

Produit	Eb	n_D^{20}	Analyse			
			C%		H%	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
6a	78-9°/0,45	1,4420	Litt. (53) Eb_3=85-7° n_D^{20}= 1,4412			
6b	60-1°/0,1	1,4447	78,19	78,13	13,12	13,23
6c	63-4°/0,1	1,4491	78,19	78,37	13,12	13,24

TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DES PRODUITS REACTIONNELS

Estérifications

Les mêmes techniques que pour la synthèse des produits de référence ont été utilisées.

Saponifications

Elles ont été réalisées en utilisant la potasse alcoolique en léger excès.

Réductions à l'hydrure de lithium

La technique habituelle est utilisée.

Hydrolyses à l'acide tartrique aqueux

On prépare une solution saturée d'acide tartrique ; on y verse le dioxolanne à hydrolyser. Le mélange est maintenu sous agitation 48 heures. Le produit réactionnel est extrait deux fois à l'éther puis lavé au $NaHCO_3$ et à l'eau, séché ; le solvant est ensuite éliminé sous vide.

Hydrolyses à HCl dilué

Le dioxolanne à hydrolyser, additionné d'une faible quantité de solution hydroalcoolique de HCl, est porté 1 heure au reflux de l'éthanol ; la majeure partie de l'alcool est éliminé sous vide. Le résidu, noyé dans l'eau, est extrait à l'éther ; la phase organique, lavée avec une solution de $NaHCO_3$ puis à l'eau, est séchée. Le solvant est éliminé sous pression réduite.

Transformations des diols en hétérocycles

Les techniques utilisées seront les mêmes que celles décrites pour la synthèse des produits de référence.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. REBOUL, Ann. chim. (5), 1873, 14, 491.

(2) M.A. WURTZ, Ann. chim. (3), 1859, 55, 456.

(3) J. HAMONET, C.R. Acad. Sci., 1901, 132, 632.

(4) H.J. CLARKE, J. chem. Soc., 1912, 101, 1804.

(5) P. MASTAGLI, P. LAMBERT et D. BALADIE, C.R. Acad. Sci., 1962, 255, 2978.

(6) F. AFTALION, D. LUMBROSO, M. HELLIN et F. COUSSEMANT, Bull. Soc. chim., 1965, 7, 1973.

(7) P.A. LEVENE, F.A. TAYLOR, J. Biol. Chem.,1922, 54, 356.

(8) L. BOUVEAULT, G. BLANC, Bull. Soc. chim., 1904 (3), 31, 748.

(9) J. MOULINES et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1966, n° 11, 3387.

(10) B. PASKOFF, M. CAZAUX et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1968, n° 7, 2946.

(11) M. DELEPINE et P. BONNET, Bull. Soc. chim. (4), 1909, 5, 879.

(12) W.H. PERKIN et G. TATTERSALL, J. chem. Soc., 1907, 91, 440.

(13) R. MEYER, J. Prakt. Chem., 34, 100.

(14) S. LANDA et L. MARKOVEC, Coll. Czech. Chem. Commun, 1964, 29, 2309.

(15) R. LALANDE, B. PASKOFF et M. CAZAUX, C.R. Acad. Sci., 1967, 264, 1083.

(16) N. POLGAR et R. ROBINSON, J. chem. Soc., 1945, 389.

(17) Y. ASAHINA, S. NAKAYAMA, Chem. Zbl., 1926, 97, 2670.

(18) F. KRAFT, G. KONIG, Ber., 1890, 23, 2385.

(19) A. BEHAL, M. SOMMELET, C.R. Acad. Sci., 1904, 138, 92.

(20) G. DUPONT, R. DULOU et J. CHRETIEN BESSIERE, C.R. Acad. Sci., 1958, 246,128.

(21) A.I. VOGEL, Practical Organic Chemistry, Quatrième édition, p. 242.

(22) A. LUTTRINGHAUSS, G. WAGNER, V. SAAF, E. SUCKER et G. BORTH, Ann. chem., 1945, 557, 46.

(23) R.E. BOWMAN, J. chem. Soc., 1950, 322.

(24) P. FREON et F. TATIBOUET, C.R. Acad. Sci., 1957, 244, 2399.

(25) A.I VOGEL, J chem. Soc., 1929, 732.

(26) G. DARZENS, C.R. Acad. Sci., 1905, 141, 767.

(27) H. HESKIN, Rev. Fac. Sci. Univ. Istambul, 1950, n°1, 54 - CA 45 2905a.

(28) D. SWERN, G.N. BILLEN et J.T. SCANLAN, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 1504.

(29) J.H. VAN DE SANDE et K.R. KOPECKY, Can. J. chem., 1969, 47, 163.

(30) R.E. BEN, J.R. CHAPMAN, E.R.H. JONES, B.E. LOWE, J. chem. Soc., 1966, 129.

(31) V.C. BARRY et D. TWOMEY, Proc. Roy. Irish Acad., 1952, 553.

(32) V.G. BUKHAROV et T.E. POZDNIAKOVA, Izvest. Akad. Nauk SSSR., Otdel. khim. Nauk , 1961, 135.

(33) G. ZWEIFEL et H.C. BROWN, Organic Reactions, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1963, 13, p. 32.

(34) R.Y. LEVINA, A.A. FAINZIL'BERG, R.V. ITENBERG, Dokl. Akad. Nauk SSSR , 1950, 75, 39.

(35) GOMPPA et Y. TALVITIE, J. Prakt. chem., 1932, 135, 192.

(36) J.C. ALLEN, J.I.G. CADOGAN et D.H. HEY, J. chem. Soc., 1965, 1918.

(37) L. GROSJEAN, Ber., 1892, 25, 479.

(38) J. BAILEY et A. KLEIN, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 3124.

(39) W.H. PERKIN, J. chem. Soc., 1896, 69, 1175.

(40) M. SEKIYA et K. OISHI, J. Pharm. Soc. Japan, 1953, 73, 1037.

(41) P.A. LEVENE et R.E. MARKER, J. Biol. Chem., 1931, 91, 77.

(42) L. BOUVEAULT, G. BLANC, Bull. Soc. chim., 1904(3), 31, 748.

(43) S.L. SHAPIRO, H. SOLOWAY et L. FREEDMAN, J. amer. chem. Soc., 1958, 80,6060.

(44) S. ONO, Y. YAMAUCHI, Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 404.

(45) N. CHAYONOV, Zhur. Obschei. Khim., 1938, 8, 460.

(46) W.H. PERKIN, J. chem. Soc., 1896, 69, 1106.

(47) D. ELAD et I. ROSENTHAL, J. org. Chem., 1968, 33, 815.

(48) A. VERLEY, C.R. Acad. Sci., 1899, 128, 317.

(49) J.E. BLUDWORTH et P. EASTER, Brevet américain, 1947, U.S. 2.421.770.

(50) D. ELAD et R. YOUSSEFIEH, Tetrahedron Letters, 1963(30), 2189.

(51) N. BAGGET, J.M. DUXBURRY, A.B. FOSTER et J.M. WEBBER, J. chem. Soc. (C), 1966, 208.

(52) - J. FEENEY, M. ANTEUNIS et G. SWALEN, Bull. Soc. chim. Belge,1968, 77, 121.
- N.S. BHACCA, O. HORTON et M. PAULTEN, J. org. Chem., 1968, 33, 2484.
- J. DELMAU et J. DUPLAN, Tetrahedron Letters, 1966, 559.

(53) G.I. NIKISHIN et V.D. VOROB'EV, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. khim. Nauk, 1962, 892.

RESUME ET CONCLUSIONS

Nous avons constaté que la fixation des diols à l'octène-1, en présence d'amorceurs peroxydiques, ne s'effectue avec un rendement acceptable que pour les propanediol-1,3 et butanediol-1,4 ; ces réactions peuvent donc constituer d'intéressantes voies d'accès aux alcanediols-1,3 et -1,4.

De faibles proportions d'adduits correspondant à l'attaque en β d'un hydroxyle ont été mises en évidence.

Par contre, les alkylations radicalaires des diacétates de diols s'effectuent avec des rendements convenables ; outre les diesters de diols alkylés que nous recherchions il se forme deux autres produits dont la présence peut limiter l'intérêt synthétique de la réaction ; ces derniers résultent de l'attaque des autres sites potentiels réactifs de la molécule : le méthyle de l'acétyle et le méthylène en α de l'oxygène. L'intérêt de la méthode se trouve limité à l'obtention de diols difficiles à préparer par les méthodes classiques : c'est le cas du p-menthène-1 yl-7 éthanediol-1,2 inconnu jusqu'alors

Dans une deuxième partie, étudiant les additions radicalaires du dioxolanne-1,3 et du méthyl-2 dioxolanne-1,3 nous avons vu que :

- les radicaux obtenus après attaque radicalaire d'un hydrogène en 2 subissaient une ouverture importante à 160°.
- les radicaux formés sur les carbones 4 et 5 conduisaient, après double scission en β et capture d'hydrogène, à des composés carbonylés. Il ne semble pas que cette évolution ait déjà été signalée dans le cas des acétals cycliques.

Les additions radicalaires de dioxolannes, effectuées à deux températures et avec deux oléfines de réactivités différentes, nous ont permis de montrer que l'ouverture des radicaux en 2 est essentiellement d'origine thermique.

Au niveau des adduits, les produits d'ouverture proviennent essentiellement de deux sources :

- l'addition à l'oléfine des radicaux obtenus par ouverture des radicaux hétérocycliques initiaux.
- l'isomérisation radicalaire des dioxolannes d'addition (très faible dans le cas du β-pinène).

Alors que la nature de l'oléfine influait peu sur le pourcentage d'ouverture radicalaire du substrat, la composition de la fraction d'addition y est fortement liée.

Nous avons essayé de déterminer, à l'aide des proportions des divers composants de la fraction d'addition des dioxolannes, les réactivités relatives des hydrogènes portés par les carbones 2 et 4.

Dans le cas des réactions effectuées à 160°, il ne semble pas que l'on puisse prendre en considération les résultats obtenus, par suite de la formation de quantités importantes d'ester isomère du substrat ; en effet on ne tient pas compte, lors du bilan des attaques, de tous les produits légers résultant de l'ouverture des radicaux hétérocycliques initiaux, certains étant difficilement dosables (méthanal et éthanal).

Les rapports de réactivité calculés à partir des adduits obtenus lors des réactions effectuées à 90° sont plus proches de la réalité puisque l'on n'observe pratiquement pas d'ouverture des radicaux. La validité de ces résultats est cependant limitée par suite des incertitudes absolues dues à la méthode de dosage et de la présence de quantités non négligeables d'esters, résultant de la fixation sur l'oléfine du radical obtenu par ouverture du radical hétérocyclique formé sur le carbone 2. On peut néanmoins considérer que :

- un hydrogène en 2 du dioxolanne-1,3 est environ 2,5 fois plus réactif qu'un hydrogène en 4.
- l'hydrogène en 2 du méthyl-2 dioxolanne-1,3 est environ 5 fois plus réactif qu'un hydrogène en 4.

Dans le cas de l'addition du dioxanne-1,3 à l'octène-1, amorcée par le PDTB, nous avons montré la plus grande stabilité des radicaux dioxanne-1,3 yles-2 ; en effet il ne se forme pas de quantités décelables de formiate de propyle qui serait le produit résultant de leur ouverture.

Par suite de l'ouverture importante des radicaux hétérocycliques à 160° et de la plus grande réactivité d'un hydrogène porté par le carbone 2, l'alkylation radicalaire du dioxolanne-1,3 ou d'alkyl-2 dioxolannes-1,3 n'est point utilisable à des fins synthétiques. Par contre, l'addition radicalaire du diméthyl-2,2 dioxolanne-1,3 permet d'obtenir le diméthyl-2,2 alkyl-4 dioxolanne-1,3 conduisant après hydrolyse douce au diol-1,2 correspondant.

Etudiant l'action des radicaux t-BuO$^{\cdot}$ sur une série de dioxolannes d'aldéhydes, nous avons montré que la présence d'hydrogènes benzyliques ou allyliques sur le substituant du carbone 2 atténue fortement l'isomérisation radicalaire du dioxolanne. Ce résultat est attribuable à la réactivité supérieure de ces hydrogènes, l'attaque s'effectuant préférentiellement sur ces sites.

Diverses molécules à hydrogènes mobiles (alkyl benzènes et oléfines) présentent un effet protecteur comparable envers l'isomérisation de deux dioxolannes, ce qui est en faveur de notre hypothèse.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION I

GENERALITES

Etude de l'addition radicalaire 1

A) Phase d'amorçage 5

B) Phase de propagation 7

C) Réaction de télomérisation 8

D) Attaque allylique 9

E) Phase de terminaison 11

Bibliographie des Généralités

Ière PARTIE : ADDITIONS RADICALAIRES DE DIOLS ET DE DIACETATES DE DIOLS 13

CHAPITRE I : Additions radicalaires de diols à l'octène-1 17

A - Etude des produits d'addition 17

B - Résultats 18

C - Discussion 19

CHAPITRE II : Additions radicalaires de diacétates de diols 23

A - Etude des produits d'addition

B - Résultats et discussion

CHAPITRE III : Addition radicalaire du diacétate d'éthanediol-1,2 au β-pinène : préparation du pM7-éthanediol-1,2 33

Conclusion 37

Bibliographie 1ère partie 38

IIème PARTIE : ADDITIONS RADICALAIRES D'ACETALS CYCLIQUES 39

Rappels sur la chimie des acétals 41

A) Propriétés chimiques des acétals 42

B) Réactions radicalaires effectuées sur les acétals 43

CHAPITRE I : Additions radicalaires du dioxolanne-1,3 à 1'octène-1 et au β-pinène 47

I - Additions à 1'octène-1 47

II - Additions au β-pinène 56

III - Discussion 59

CHAPITRE II : Additions radicalaires du méthyl-2 dioxolanne-1,3 à 1'octène-1 et au β-pinène 63

I - Additions à 1'octène-1 63

II - Additions au β-pinène 67

III - Discussion 68

CHAPITRE III : Additions radicalaires du diméthyl-2,2 dioxolanne-1,3 à 1'octène-1 et au β-pinène. 73

I - Additions à 1'octène-1 73

II - Additions au β-pinène 74

CHAPITRE IV : Additions radicalaires du dioxanne-1,3 à 1'octène-1 77

A - Peroxyde de di-t-butyle 77

B - Peroxyde de benzoyle 78

C - Discussion 81

Conclusions 82

Bibliographie IIème partie 83

III ème PARTIE : CORRELATION STRUCTURE REACTIVITE DANS L'ISOMERAISATION RADICALAIRE DE DIOXOLANNES D'ALDEHYDES

CHAPITRE I : Action des radicaux t-BuO· sur des dioxolannes d'aldéhydes 89

CHAPITRE II : Effet protecteur de molécules à atomes d'hydrogène mobiles envers l'isomérisation de deux dioxolannes d'aldéhydes 93

I - Isomérisation de dioxolannes en présence d'alcènes 95

II - Isomérisation d'alkyl benzène

Bibliographie IIIème partie 104

PARTIE EXPERIMENTALE 105

TECHNIQUES GENERALES 107

I - Détermination des constantes physiques 107

II - Caractéristiques physicochimiques 107

III - Chromatographie en phase gazeuse 108

IV - Additions et isomérisations radicalaires 115

Addendums 119

I - Diacétates des diols 119

II - Dioxolannes-1,3 120

III - Dioxolanne-1,3 120

Matières premières nécessaires à la synthèse des produits de référence 123

A - Acides 123

B - Alcools 125

C - Chlorures d'acides 127

D - Composés carbonylés 127

E - Oléfines 128

F - Céto-esters et céto-acides 129

Synthèse des produits de référence 131

A - Diols 131

B - Esters 135

C - Hétérocycles 143

Bibliographie Partie expérimentale 155

RESUME ET CONCLUSIONS 157

Vu et approuvé :
Bordeaux, le 25 Juin 1971

Pour le Président de l'Université,

Le Vice-Président